

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention SCIENCES)

PAR

Maxime FESNEAU

Ingénieur Chimiste

Première Thèse : CONSTITUTION DES ESSENCES DE SCHINUS MOLLE L
(FAUX-POIVRIER)

Deuxième Thèse : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Mars 1954 devant la Commission d'Examen

MM. DŒUVRE,

Président.

AUMERAS,

SCHNELL,

)

Examineurs.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Mention SCIENCES)

PAR

Maxime FESNEAU

Ingénieur Chimiste

Première Thèse : CONSTITUTION DES ESSENCES DE SCHINUS MOLLE L
(FAUX-POIVRIER)

Deuxième Thèse : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 Mars 1954 devant la Commission d'Examen

MM. DŒUVRE,

Président.

AUMERAS,

SCHNELL,

}

Examineurs.



Doyen

M. DOUIN, O   

Assesseur

M. EYRAUD,   I., Calcul différentiel et intégral.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMRON,  ,  ,  I., + , Médaille de la Résistance

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C.   I.

MM. SIRE,   I., +

DULAC,   I.

FROMAGEOT,  I.

VANEY,   I., +

LOCQUIN   A.

MEUNIER, O.   I

DE LARAMBERGUE,  A.

Professeurs

MM. LONGCHAMRON,   ,  I., I., + , Médaille de la Résistance, Minéralogie

DOUIN,  ,  ,  I., Botanique

DEJARDIN,  ,  I., Physique

SOLLAUD,   , I., Zoologie

THIBAUD,  I., Physique expérimentale

EYRAUD,   I., Calcul différentiel et intégral

THORAL,  A., Géologie

PRETTE,   A., Chimie industrielle

DOEUVRE,  I., Chimie organique

CORDIER,  A., O  , Chevalier du Mérite agricole, Physiologie

KUHNER,  A., Botanique

COURTY,  A., Chimie physique

MALECOT, Mécanique rationnelle

PARIS, Chimie minérale

AUMERAS,  I., Chimie

COLONGE,  A., Chimie

MENTZER, Chimie biologique

MM. BERNARD, A., Physique
 VIRET I. Géologie
 MEUNIER P. Chimie biologique
 JANIN A. Physique

Maître de conférences et chargés de cours

M. MOUSSA, Physique
 Mme CHAIX, Physiologie
 M. WAUTIER, Zoologie

MM. BRACONNIER, Mathématiques
 NIGON, Zoologie
 CEUILLERON, Chimie
 SCHNELL, Botanique

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et physique
 sup.
 STRIFFLING, Météorologie
 PELLETIER, Géologie
 Mme FIASSEON, Zoologie
 MM. GARRIQUES, Botanique
 MESNARD, Physique

MM. PENNANEAC'H, Mathématiques
 GAUTHIER J. Chimie
 MAZENOT, Géologie
 GAUTHIER H. Géologie
 MURET, Botanique
 FIASSEON, Zoologie
 FRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX, I.

A MA FEMME

dont la collaboration me fut
sans cesse précieuse

A TOUS MES PARENTS ET AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. DOEUVRE

Professeur de Chimie Organique à
la Faculté des Sciences de Lyon,

Hommage de profond respect et de
bien vive reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552307_0090

INTRODUCTION

Je veux d'abord expliquer le choix de ce sujet. Ayant remarqué le bel arbre qu'est Schinus Molle, appelé souvent Faux-Poivrier, et l'odeur que dégagent ses feuilles et fruits broyés, j'ai voulu déceler les constituants de leur huile essentielle et c'est ce travail qui forme la partie principale de cette thèse.

En recherchant de la documentation, j'appris que les diverses parties de cet arbre s'emploient avec succès en médecine empirique dans l'Amérique centrale et l'Amérique du sud, ce qui m'incita à faire quelques réactions préliminaires qui me permirent de déceler des acides résiniques, des sucres, des tanins, des saponines, isolant ensuite certains d'entre eux.

Je pense, puisque cette partie de la thèse concerne des recherches et des analyses diverses, qu'elle ne fait en sorte que compléter l'étude de la plante, contribuant à sa meilleure connaissance au point de vue chimique.

Cette mise au point effectuée, je souhaite donc que les pharmaciens chimistes sud-américains complètent ce travail, rendant ainsi officielle une médication jusqu'ici empirique, très populaire et, paraît-il, efficace.

AVANT-PROPOS

En commençant ce travail, il m'est agréable de témoigner mes très vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. DOEUVRE.

C'est grâce à ses encouragements, à ses conseils éclairés, à son empressement à me fournir de nombreux réactifs introuvables pour moi que ma thèse put être heureusement menée à bonne fin. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur AUMERAS, Professeur de Chimie Physique à la Faculté des Sciences de Lyon et mon souvenir ému à Monsieur GILLES, Maître de Conférences de Botanique à la Faculté des Sciences de Lyon, qui avait bien voulu contribuer à cette thèse, et dont la fin tragique a privé le Jury d'une éminente présence.

Que Monsieur SCHNELL, son distingué successeur daigne croire à ma vive gratitude.

Pour ce travail, réalisé loin de la Faculté des Sciences de Lyon, j'ai toujours rencontré également de précieux encouragements de la part de quelques bons amis : que Monsieur SABETAY, Rédacteur en Chef de la revue Industrie de la Parfumerie et Monsieur le Docteur RIZARD, Pharmacien Chef des hôpitaux de Lyon en soient remerciés.

Quelques amis espagnols trouveront d'autre part ici mes sentiments reconnaissants.

RENSEIGNEMENTS GENERAUX SUR SCHINUS MOLLE L. (1)

Cet arbre est connu sous diverses appellations, par exemple en France : Faux-Poivrier, Poivrier d'Amérique, Poivrier du Pérou; en Argentine : Aguaribay; au Pérou : mulli, ailleurs : Lentisque du Pérou, Piment d'Amérique, Piment de Californie.

Distribution géographique

A l'état spontané, Schinus Molle est commun en Amérique Centrale et en Amérique du Sud. Il est probablement originaire des régions montagneuses de l'Amérique occidentale, depuis Mexico jusqu'au Chili.

Il est très répandu, à l'état cultivé, en Italie, en Algérie, en Espagne. En France, il croît facilement sur le littoral méditerranéen et même en Bretagne.

Principaux caractères.

Schinus Molle est un arbre très ornemental, dont la hauteur, en Espagne, est de 6 à 8 mètres.

Ses rameaux sont retombants, comme ceux du Saule pleureur - Salix babylonica - avec lequel il est quelquefois confondu en Espagne.

Ses feuilles sont persistantes, isolées, composées - pennées elles possèdent 12 à 18 paires de folioles latérales plus une foliole terminale, toutes étroites, soit entières, soit dentées, suivant les variétés.

Les fleurs d'un blanc un peu jaunâtre sont petites, très nombreuses, groupées en grappes composées assez lâches et pendantes. Elles sont régulières, possèdent cinq sépales et cinq pétales, dix étamines, un pistil dont l'ovaire est surmonté par trois styles divergents (pistil tricarpellé); cet ovaire est divisé en trois loges dont une seule est fertile (un seul ovule). Cependant il existe aussi des fleurs unisexuées (l'espèce est polygame). Les grappes fructifères, également pendantes, persistent sur l'arbre pendant l'hiver. Les fruits sont de petites drupes sphériques, de la grosseur d'un grain de genièvre, d'abord roses puis rouges, lisses et brillants et contenant chacune une seule graine, à l'intérieur d'un petit noyau.

Les graines ont une saveur poivrée prononcée, elles sont parfois employées pour falsifier le poivre, d'où certains noms vulgaires de l'arbre, exemple : Faux-Poivrier.

(1) Dénomination scientifique due à LINNÉ.

Le genre Schinus, qui groupe à côté de Schinus Molle, une dizaine d'autres espèces, appartient à la famille des Anacardiacees, (Dicotylédones Dialypétales, ordre des Sapindales). Il est très voisin du genre Pistacia.

Les feuilles de Schinus Molle sont très riches en oléo-résines. Quand on les froisse entre les doigts, elles laissent échapper une résine poisseuse dont la forte odeur rappelle celle du poivre, du Cubèbe et de l'élémi. Cette substance est localisée dans de gros canaux sécréteurs qui sont disposés, en petit nombre, à la périphérie du liber de la nervure principale de chaque foliole. Ces canaux existent également dans le pétiole comme d'ailleurs dans les tiges de la plante.

Coupe transversale d'une foliole de Schinus Molle. On distingue ici trois canaux sécréteurs coupés transversalement.

HISTORIQUE

En Amérique centrale et en Amérique du Sud Schinus molle est connu depuis très longtemps.

Certains naturalistes, notamment RAYMONDI, le donnent comme originaire du Pérou; d'autres, par exemple Herrera Fortunato, le considèrent comme un arbre propre à l'Amérique centrale et méridionale. D'autres, enfin, prétendent qu'il s'étendit du Mexique au Chili par les Andes d'où il se répartit ensuite dans les autres Pays. Garcilaso de VEGA (1) dit, dans ses Commentaires royaux : "...cet arbre pousse de lui même dans les champs ... des grains, on fait une boisson qui est employée pour les voies urinaires, pour le foie, et qui, mélangée à celle qui est faite à partir du maïs l'améliore et la rend plus savoureuse.

Bernado CABO (2) parle également de la chicha de Molle employée en Amérique centrale.

Dans ces régions la médecine populaire emploie beaucoup les diverses parties de cet arbre. A ce sujet, la pharmacienne péruvienne P. JARAMILLO (3) (1930) cite le livre du docteur MALDONADO (4). Ce dernier y fait mention de l'emploi de Schinus Molle et nous y relevons la recette suivante : mettre tremper de la résine dans du vin jusqu'à obtenir un mélange laiteux, ajouter du sucre. Ce médicament se prend comme purgatif doux, et si l'estomac est embarrassé il est nettoyé par vomissement. Avec la résine sèche on fait des emplâtres révulsifiants et on cicatrice les plaies ; avec la résine fraîche on soigne la cataracte; délayée dans l'eau, elle s'emploie en lavement, comme vermifuge. Le décocté aqueux de l'écorce sert pour le traitement des pieds et des jambes enflés.

Les infusions de feuilles sont actives pour les maladies de peau et les ulcères, et, mélangées à celles des racines, servent à teindre en jaune pâle les tissus tout d'abord imprégnés d'alun.

P. JARAMILLO dit enfin au sujet de Schinus Molle : actuellement il n'a pas d'applications importantes en médecine scientifique, sa faveur est toute populaire. Il fait partie de la grande série des drogues actives ou non qui constituent le formulaire de la médecine empirique. Il est à espérer qu'une sérieuse étude se réalisera pour isoler les principes actifs contenus dans cette plante rendant ainsi ses applications effectives en médecine.

-
- (1) GARCILASO DE VEGA. Comentarios Reales. Cap. XI, T.3
 - (2) Bernardo CABO. Historia del nuevo Mundo. Cap. 4
 - (3) P. JARAMILLO. Thesis Universidad Farmacia, Lima
 - (4) MALDONADO. La Medicina Popular Peruana.

REACTIFS EMPLOYES

Nous avons cru nécessaire de mentionner dans un chapitre spécial les réactifs employés au cours de ce travail avec tous détails concernant leur composition et, pour certains, leur mode d'emploi.

Réactif de BOUCHARDAT	{ Iodure de potassium	2 g
	{ Iode	2 g
	{ Eau tiède	100 g
Réactif de FROEDE	{ Molybdate de sodium	1 g
	{ Acide sulfurique pur	100 g
Réactif de MEYER	{ Bichlorure de mercure	135 cg
	{ Iodure de potassium	6 g
	{ Eau	
Acétate d'aniline	{ Aniline	5 cm ³
	{ Acide acétique glacial	2 cm ³
	{ Alcool à 50°	10 cm ³

Réaction de Mc CANCE (1). - Cette méthode, employée pour déceler le furfural, est basée sur la couleur que donne ce dernier en présence de benzidine. Environ 0,5 g de ce réactif est dissous dans 100 cm³ à parties égales d'acide acétique glacial et d'alcool absolu et on filtre la solution. A chacun des tubes à essai dans lesquels on a mis la solution type, on ajoute 4 cm³ de benzène et agite vigoureusement pour extraire le furfural. Après au moins 30 m, de repos, on prélève 2 cm³ de la couche benzénique de chaque tube et on les vide dans d'autres tubes à essai bien secs. A chacun d'eux on ajoute 4 cm³ de la solution benzénique et on agite. Après un repos d'au moins 30 mn, mais pas supérieur à deux heures, on compare la couleur des tubes. La réaction doit s'effectuer en milieu chlorhydrique.

Réaction de TOLMAN (2). - 10 à 15 cm³ de la solution qui contient approximativement 1 mg de furfural sont mis dans un tube colorimétrique ; on dilue à 50 cm³ avec de l'alcool à 50° (exempt de furfural), et la solution est laissée au repos 15 mn. On ajoute 2 cm³ d'aniline et 0,5 cm³ de Cl H (D.1,125) et on agite. Après un repos d'environ un quart d'heure, on compare avec la solution de furfural préparée de la même façon. Il est nécessaire de réaliser les essais à la même température.

Réactifs de BOUCHARDAT, de FROEDE, de MEYER, acétate d'aniline. Formulaire du Laboratoire de A. CHAPIER, Laboratoire Polytechnique Béranger. Paris, 1940.

(1) Mc CANCE. Biochem. Journ., (1926), 20, (4).

(2) TOLMAN. Journ. Amer. Chem. Soc., (1906), 28, 1629

METHODES D'ANALYSE

Le poids spécifique est déterminé à l'aide de la balance de MOHR, et il est exprimé, selon la coutume française, à 15°/15°. Le coefficient de variation qui est utilisé pour calculer D_{15}^{15} est de 0,0075 par degré centigrade (1). L'indice de réfraction N_D est D_{15}^{15} mesuré à $\pm 0,0002$ près au moyen du réfractomètre d'ABBE avec la raie D. L'expression est $N_D 20$.

Le pouvoir rotatoire optique est évalué à 20° avec une colonne de 100 mm et la longueur d'onde 5890 Å

Point de fusion, sauf mention spéciale, il est pris avec le tube capillaire et un chauffage progressif dans un bain d'huile ou d'acide sulfurique. Il n'est pas corrigé. Le point de solidification, l'indice d'acidité, l'indice de saponification, l'indice d'acétyl, l'indice d'iode, le dosage de l'eucalyptol, le dosage de l'azote furent pris selon les indications du Codex français (2).

DOSAGE DES ALDEHYDES ET CETONES

Méthode à l'hydroxylamine (3). Préparation de la solution d'hydroxylamine : on triture 0,1 g de bleu de bromophénol avec 3 cm³ de soude caustique N/20. Lorsque la dissolution est complète on ajoute 25 cm³ d'eau distillée.

A part, on dissout 20 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 40 cm³ d'eau distillée et on dilue le tout dans 400 cm³ d'alcool; on ajoute, en agitant, 300 cm³ de solution de bleu de bromophénol, puis on filtre le mélange.

-
- (1) NAVES R. Traité de chimie organique GRIGNARD, (1949), T.16, p.507
 - (2) PHARMACOPEE FRANCAISE. Edition 1937.
 - (3) New American Standards for Oils and Synthetics. N°1, à 17, Essential Oil Association of U.S.A., New York 220, Fifth Avenue.

Méthode d'essai. - Ajouter 75 cm³ de solution d'hydroxylamine, préparée comme il est dit antérieurement, à W gramme (poids exact de la substance à essayer) et bien mélanger.

Pour les aldéhydes : laisser reposer à la température ambiante durant 15 minutes.

Pour les cétones : porter à reflux durant une heure et refroidir à la température ambiante.

On dose par l'analyse volumétrique jusqu'à l'obtention de la couleur jaune verdâtre du bleu de bromophénol, en employant de l'acide chlorydrique semi-normal. On effectue une détermination à blanc employant 75 cms de solution d'hydroxylamine.

On retranche le nombre employé dans le dosage par analyse volumétrique de l'échantillon de celui du nombre de cm³ obtenu dans la détermination à blanc.

% d'aldéhyde ou de cétone = $\frac{N \times 0,5 M}{W}$ N étant la différence en cm³ de 0,5/N Cl H entre les essais à blanc et l'échantillon, M le poids moléculaire de l'aldéhyde ou de la cétone, W le poids de l'échantillon employé.

RECHERCHES PRELIMINAIRES

Sans réserver un chapitre spécial consacré à la matière minérale, nous avons toutefois examiné l'humidité, puis les cendres contenues dans les feuilles du Schinus Molle.

Dosage de l'humidité

Il fut effectué jusqu'à poids constant à l'étuve à 105° sur des feuilles récoltées en février, mai, juillet, septembre et décembre 1949 et provenant de Benicarlo, province de Castellon de la Plana (Espagne).

Les observations extrêmes en taux d'humidité sont de : 65,8 % à 68,9 % donnant une moyenne de 67,3 %. L'humidité selon la période d'examen et la chute d'eau se répartissent comme suit :

Mois	% d'humidité	litres d'eau de pluie par m2
Février	66,5	66
Mai	68,2	58,5
Juillet	65,8	7
Septembre	68,9	68,4
Décembre	67	96,4

Les chutes d'eau pour les mois intermédiaires étant de :

Mois	litre par m2
Janvier	9,5
Mars	111
Avril	16
Juin	1
Août	173,2
Octobre	7,2
Novembre	14,7

La moyenne pour l'année 1949 se fixant ainsi à 52,41 litres par mois pour une chute totale de 629 litres.

Dosage des cendres

Les feuilles séchées jusqu'à poids constant à l'étuve à 105° sont incinérées (10 g) dans une capsule de platine tarée, sans dépasser la température rouge sombre.

Après refroidissement, on humecte avec une solution à 50 % de nitrate d'ammonium, puis calcine à nouveau jusqu'à l'obtention de cendres blanches.

La moyenne sur des feuilles cueillies à diverses époques de l'année est de : 6 % de la matière sèche.

LA MATIERE ORGANIQUE

DETECTION PRELIMINAIRE

Nous avons procédé sur une macération aqueuse de feuilles fraîches écrasées et mises à l'étuve durant 15 heures à 45°.

Nous réalisons les essais suivants : nous observons, par agitation dans un tube à essai avec de l'eau, la formation d'une abondante mousse qui nous laisse supposer la présence de saponines.

Action du tournesol : réaction acide.

Perchlorure de fer : se colore instantanément, à froid, en vert noir qui disparaît par addition d'acide oxalique (tanins à catéchine).

Sous-acétate de plomb : il se forme un précipité brun floconneux.

L'eau de chaux donne un léger précipité brun.

Acide picrique : pas de précipité.

La liqueur de FEHLING est partiellement réduite à froid et complètement à chaud.

Réactif de BOUCHARDAT, et de MAYER : pas de précipité.

Chromate de potasse : se colore en brun et donne un précipité.

Réaction de STIASSNY dite du "formol chlorhydrique" : elle permet l'identification du tanin. Elle s'effectue au bain-marie bouillant sous réfrigérant pendant une demi-heure, le ballon contenant : 10 cm³ de la solution de tanin, 50 cm³ de formol à 40 % et 25 cm³ d'acide chlorhydrique pur. Il se forme un précipité abondant confirmant la présence de tanin à catéchine, les tanins pyrogalliques ne précipitant pas.

Ces différentes réactions nous indiquent la présence dans les feuilles du Schinus Molle de : sucres, matières albuminoïdes, tanoïdes, acides organiques.

LES SUBSTANCES AZOTEES

Recherche des alcaloïdes dans les feuilles

Bien que les recherches préliminaires soient négatives nous les avons complétées par la méthode de STASS-OTTO (1). Nous employons de la poudre provenant de feuilles fraîches séchées à l'étuve jusqu'à poids constant.

100 grammes de cette poudre sont mis à macérer pendant 48 heures dans un litre d'alcool à 95° contenant en dissolution 20 grammes d'acide tartrique. L'alcoolature est filtrée, évaporée sous vide et l'extract est épuisé par de l'eau tiède. Celle-ci, après filtration, est répartie dans des décanteurs, puis épuisée à l'aide de l'éther et du chloroforme. Après décantation la liqueur aqueuse est alcalinisée par une solution de carbonate de sodium à saturation et on traite à nouveau avec l'éther et le chloroforme. Finalement les solutions éthéro-chloroformiques obtenues sont évaporées sur plusieurs verres de montre et on procède aux réactions des alcaloïdes.

Résultats. Extract de l'éther acide. Résidu verdâtre ne donnant ni coloration ni précipité avec les réactifs de BOUCHARDAT, de FROEDE, l'acide picrique, le perchlorure de fer.

Extract du chloroforme-acide. Résidu jaunâtre ne donnant ni coloration, ni précipité avec les réactifs indiqués.

Extract éther et chloroforme alcalin. Résidu de couleur jaunâtre , mêmes observations.

Conclusions. - La feuille de Schinus Molle étudiée ne contient pas d'alcaloïdes.

Dosage de l'azote total dans les feuilles

Nous employons la méthode de KJELDAHL. Un gramme de feuilles fraîches est minéralisé par un mélange de : 20 cm³ d'acide sulfurique et d'acide phosphorique auquel on ajoute des traces de sulfate de cuivre anhydre et pur. Le ballon est chauffé selon la méthode classique jusqu'à destruction de la matière organique (3 heures).

Après alcalinisation avec de la lessive de soude à 36° Bé on distille et on recueille l'ammoniac dans une solution d'acide sulfurique N, dont

(1) STASS OTTO. Handbuch der Pflanzenanalyse G. KLEIN p.481.

1 cm³ correspond à 17 milligrammes de NH₃, soit 14 milligrammes d'azote.

Résultats rapportés à 100 g. :

1,125

1,133 moyenne : 1,129 %

1,129

EXTRACTION DE QUELQUES PRINCIPES ACTIFS

SAPONOSIDES

Comme au cours de nos diverses manipulations nous obtînmes d'abondantes mousses, nous avons pensé à la présence de saponines dans les feuilles de Schinus Molle L.

La dispersion botanique des saponines est immense. A notre connaissance, la bibliographie la plus complète est celle de WEHEMER (1) qui classifie 850 espèces végétales dans lesquelles on a rencontré les saponines. Les déterminations quantitatives sont rares et peu précises, en raison de la difficulté qu'on éprouve à isoler la saponine à l'état pur.

Sur le plan médical, on a beaucoup discuté des saponines. Par voie intraveineuse, elles sont mortelles à la dose de quelques milligrammes par kilogramme d'animal. Par voie orale on peut absorber des doses élevées de presque toutes les saponines sans risque d'empoisonnements.

Beaucoup de preuves confirment ces faits, par exemple, au Mexique on consomme de grandes quantités de fruits de Samuela Carmerrosana qui contiennent 10 % de saponines; en Turquie, le miel s'additionne de décoction de racines de saponaire, et les graines de Chenopodium quinoa constituent la base alimentaire de beaucoup d'habitants du Chili et du Pérou(2).

RECHERCHES DES SAPONINES

Nous employons la méthode au charbon empruntée aux travaux de BALENSARD (3).

Technique opératoire : l'extrait méthylique est mis en solution aqueuse, on défèque par de la chaux en triturant, et le précipité est

-
- (1) WEHEMER. Pflanzen Analyse III, 2.
 - (2) VILAR PALASI. Farmac. An. Inst. Mutis. Madrid (1947)
 - (3) BALENSARD. Thèse Marseille (1934). Contribution à l'étude chimique et pharmacodynamique des labiées.

lavé à l'eau froide et à l'eau chaude. Tous les filtrats réunis sont additionnés de noir animal. On laisse en contact une demi-heure en milieu légèrement acide (acétique).

Le charbon est lavé par mise en suspension dans l'eau froide , puis dans l'eau tiède pour éliminer les sels minéraux, les sucres.

On extrait trois fois de suite par l'alcool méthylique bouillant qui est ensuite distillé sous pression réduite. Un traitement par l'éther de pétrole précipite les saponines.

Caractérisation

La majeure partie des saponines, à l'état pur, est soluble dans l'eau, et toutes sont solubles dans le méthanol dilué et chaud. Elles sont également solubles dans l'acétone et l'éthanol et insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole.

Elles donnent par agitation, une abondante mousse. Elles réduisent la liqueur de FEHLING.

Avec l'acide sulfurique, en milieu alcoolique, elles donnent une coloration violette fugace (réaction de ROSOL). Elles ne donnent pas la réaction des tanins.

Les saponines étant des composés particulièrement intéressants du point de vue physiologique, car beaucoup de plantes fraîches leur doivent leur grande activité, il était intéressant de déceler leur présence dans les feuilles de Schinus Molle.

TANOIDES

Les tanins sont des substances végétales de structure chimique assez variable, ils ont le caractère commun d'être de nature polyphénolique. Toutefois, certains principes végétaux sont classés parmi les tanins quoiqu'ils ne possèdent pas de propriétés tannantes, mais en raison de certaines propriétés de structure, de coloration et de précipitation qui leur sont communes avec les tanins proprement dits.

Les tanins sont extrêmement répandus dans le règne végétal, mais en proportions très variables, et ils sont modifiés par divers facteurs , par exemple, la lumière qui favorise leur élaboration.

Recherche des tanins dans Schinus Molle.

Nous avons employé la méthode de l'éther acétique : après broyage des

feuilles et extraction alcoolique la liqueur obtenue est distillée sous vide jusqu'à obtention d'un extrait pâteux. Cet extrait est repris par un mélange d'éther acétique saturé d'eau. On procède à un **épuisement complet**. L'ensemble des liqueurs est évaporé jusqu'à l'obtention d'un produit solide, de couleur vert olive foncé présentant la réaction des tanins.

Ce produit est lavé à l'alcool absolu puis à l'éther sulfurique et séché. Le rendement est ainsi de 2 %.

Le produit consiste en une masse dure, astringente, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole.

Nous procédons aux analyses préliminaires de détection.

Perchlorure de fer 30 % : se colore immédiatement mais la couleur disparaît par addition d'acide oxalique (tanins pyrocatechiques).

Chromate de potasse 10 % : coloration brune et précipité.

Permanganate de potasse : est réduit à froid et précipite.

Liqueur de Fehling : est réduite.

Chlorure de zinc : précipité floconneux.

Réaction de Stiasny : donne un précipité de couleur marron indiquant les tanins à catéchine.

Nous pensons donc conclure que les feuilles étudiées contiennent des tanins appartenant vraisemblablement au groupe des pyrocatechiques.

CONSTANTES ANALYTIQUES
de
L'ESSENCE DE SCHINUS MOLLE

Historique de l'essence

Les premières analyses datent de 1908. La maison ROURE BERTRAND donne les caractéristiques de deux huiles essentielles provenant d'Algérie, l'une extraite des feuilles, l'autre des rameaux entiers feuilles et fruits.

	feuilles	rameaux
Densité à 15/15°	0,865	0,863
Pouvoir rotatoire	+ 65°20	+ 50°54
Indice d'acide	0,7	
Indice d'acétylation	40,4	29,4
Solubilité dans l'alcool à 90°	1 : 5	1 : 5

Et enfin, pour une essence distillée à Grasse, à partir des rameaux :

Densité à 15°		0,869
Pouvoir rotatoire		+ 46°13
Indice d'acide		2,18
Indice d'acétylation		43,4
Solubilité dans l'alcool à 90°	(avec trouble)	1 : 10

La société SCHIMMEL indique pour des essences provenant du Mexique :

Densité à 15 °	0,858	0,849
Pouvoir rotatoire	+ 44°50	+ 56°27
Indice de réfraction à 20°	1,4766	1,4761
Indice d'éther	7,2	

Les chimistes de cette dernière maison concluent que cette huile essentielle est très riche en phellandrène.

Plus tard, la même fabrique, dans ses bulletins parle du phéllandrène, sans en définir la forme, et de sesquiterpènes.

SPICA (1) signale la présence de l'alpha pinène, du thymol puis celle

ROURE BERTRAND. Bulletin, (1908), page 29

SCHIMMEL. Bulletin, (1908), page 123

SCHIMMEL. Bulletin, (1909), page 86

(1) SPICA. Gazz. Chim. Ital. (1884), 14, 204

CARACTERISTIQUES DE L'ESSENCE DES FEUILLES
CONSTANTES CHIMIQUES EXTREMES

Indice d'ester	4, 2 à 9,8
Indice d'acétylation	72, 8 à 86,3
Phénols (soude 5 %)	2 à 5 %
Indice carbonyle, à froid, 1 cm ³ d'essence nécessite	0,36 à 0,40 cm ³ de KOH N/2
Indice carbonyle, à chaud, 1 cm ³ d'essence nécessite	0,36 à 0,40 cm ³ de KOH N/2
Aldéhydes (bisulfite)	0 à 1 %
Réaction de CANCE	présence de furfural
Réaction de TOLMAN	id
Réaction de MAYER	négative
Réaction de NESSLER	faible précipité gris
Fraction combinale à la solution aqueuse de résorcine à 50 %	20 à 30 %
Dérivé méthoxylé	0,81 grammes d'essence consomment 1 cm ³ de nitrate d'argent N/10

CARACTERISTIQUES D'UNE ESSENCE DE FEUILLES
ENTRAINEE DURANT LE MOIS DE DECEMBRE

Nous avons employé des tiges coupées environ une semaine avant l'entraînement à la vapeur d'eau, mais conservées sur des claies de bois et à l'air.

Le rendement est excessivement faible, 4 grammes d'essence pour 80 kilogrammes de tiges.

L'odeur est nettement différente de celle des mêmes tiges distillées pendant la période de floraison ou bien immédiatement avant ou après.

La note puissante élémi-poivre a disparu laissant place à une odeur boisée et dite "plus lourde".

Les constantes sont, elles aussi, bien différentes de celles obtenues antérieurement.

Densité à 15°	0,843
Rotation à 20°	+ 14°

Réfraction à 20°	1,493
Indice d'esters	1,25
Indice d'acétylation	10,38

Nous avons cru nécessaire de signaler ces faits pour mieux montrer la constitution différente de l'essence selon les diverses périodes de l'année.

CARACTERISTIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE DES FLEURS PAR ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU.

Les fleurs bien épanouies furent entraînées cinq jours après leur cueillette. Elles avaient été gardées sur une claie à l'air, en évitant la chaleur et l'humidité. Le rendement est de 1,4 grammes pour mille.

Les caractéristiques de l'huile essentielle sont les suivantes :

Densité à 15°	0,878
Rotation à 20°	+ 34°
Réfraction à 20°	1,484
Indice d'esters	1,5
Indice d'acétylation	32,3
Phénols (soude à 5 %)	0,8 %

L'odeur et la couleur sont identiques à celles de l'huile essentielle obtenue à partir des feuilles par le même mode opératoire.

CARACTERISTIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE DES FRUITS

Les fruits, cueillis fin octobre, et légèrement concassés, sont traités par un courant de vapeur d'eau. Le rendement en essence est de 20 à 30 grammes par kilogramme de fruits. Nous avons ensuite pratiqué un essai en employant la méthode de S. SABETAY, au glycol éthylnique, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ dont le principe est le suivant : les fractions volatiles des essences concrètes et des essences absolues sont facilement entraînées par codistillation sous pression réduite (8 à 15 m/m) avec des quantités modérées d'éthylène glycol (éthanédiol 1-2). La distillation s'opère à une température de 95-100°; le distillat glycolique est étendu par de l'eau et épuisé au moyen d'un mélange pentane-éther; après élimination du solvant, on obtient la fraction volatile de l'essence.

Avec l'unique essai effectué nous obtenons 4,76 grammes d'essence par kilogramme de fruits concassés.

Examen de l'essence obtenue par entraînement à la vapeur d'eau : odeur balsamique analogue à celle du poivre et de l'élémi. Saveur amère et forte.

Densité à 15°	0,842
Rotation optique à 20°	+ 44°
Réfraction à 20°	1,478
Solubilité	1 : 3.7 d'alcool à 90°
Indice d'ester	2,3
Indice d'acétylation	16,6
Phénols (soude)	1 %
Aldéhydes (bisulfite)	1 % combinable
Indice de carbonyle à chaud	1 cm ³ d'essence nécessite 0,2/0,3 cm ³ de KOH N/2.
Indice de carbonyle à froid	1 cm ³ d'essence nécessite 0,2/0,3 cm ³ de KOH N/2.

Réactif de CANCE : présence de furfural.

Réactif de TOLMAN : présence de furfural

Réactif de TOLLENS : très légère coloration jaune

Fraction combinable avec la solution aqueuse de résorcine à 50% :
20 %.

Dérivés méthoxylés. 1 gramme d'huile essentielle consomme 1,4 cm³ de NO₃ Ag N/10.

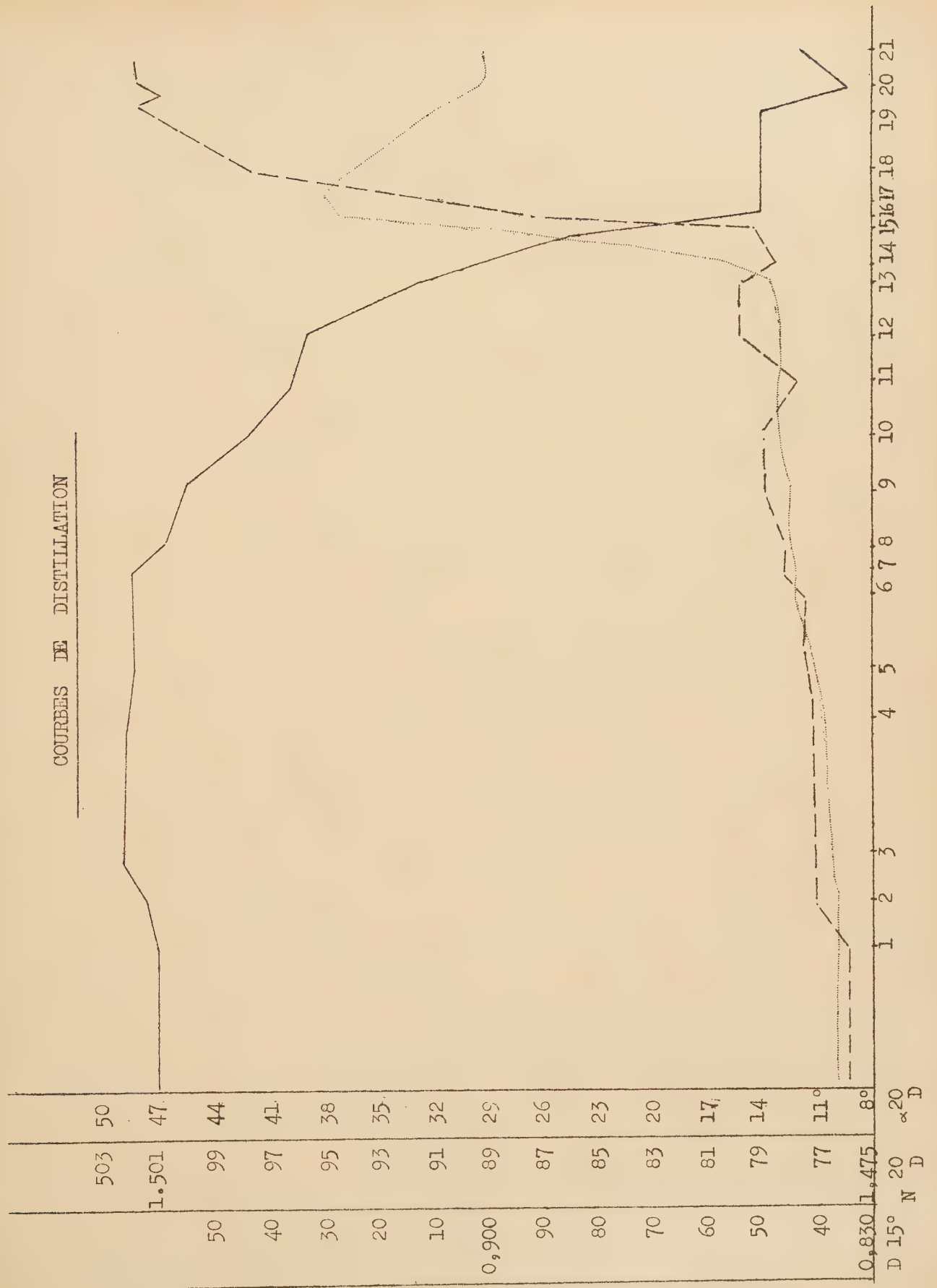
TRAJET DE DISTILLATION DE L'ESSENCE OBTENUE DES FRUITS

L'essence, préalablement agitée avec du bisulfite de sodium durant une heure, à la température ambiante, puis, après, avec la soude à 5 %, dans les mêmes conditions, est finalement rectifiée avec une colonne Vigreux de 50 cm. On opère tout d'abord à la pression ordinaire jusqu'à la température de 175°, à ce moment, cette colonne est remplacée par une autre de Claisen de 15 cm et on rectifie avec une pression de 10 mm, puis de 2 mm pour terminer.

Température	Pression 760 mm	N°	D_{15}^{15}	N_D^{20}	α_D^{20}	%
Jusqu'à 169°		1	0,837	1,476	+ 47°	12,40
169/170°		2	0,838	1,477	+ 48°	4,13
170/171°		3	0,838	1,477	+ 49°50	4,75
171/172°		4	0,839	1,447	+ 49°50	12
172°		5	0,841	1,4775	+ 49°	4,76
172/174°		6	0,843	1,4778	+ 49°	6
174°		7	0,844	1,478	+ 49°	2,36
174/175°		8	0,845	1,478	+ 47°	2
175/176°		9	0,846	1,479	+ 44°	11,39
176°		10	0,847	1,480	+ 39°50	8,80
62°	10 mm	11	0,849	1,480	+ 32°	5,51
62/70°	"	12	0,854	1,478	+ 23°	4,02
70/114°	"	13	0,892	1,479	+ 14°	1,42
114/121°	"	14	0,928	1,486	+ 14°	1
121/147°	2 mm	15	0,929	1,491	+ 14°	0,40
147/162°	"	16	0,930	1,495	+ 14°	0,69
162/179°	"	17	0,927	1,498	+ 14°	1,08
185°	"	18	0,910	1,502	+ 14°	6,57
185/205°	"	19	0,903	1,501	+ 10°	0,99
195/200°		20	0,900	1,502	+ 9°	3,56
200°		21	0,900	1,502	+ 9°	1,74

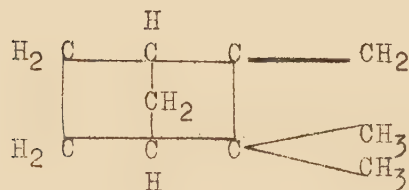
Résidu : solide, couleur marron foncé, odeur de l'essence.

COURBES DE DISTILLATION



RECHERCHE DES CONSTITUANTS DANS L'ESSENCE DES FRUITS

RECHERCHE DU CAMPHENE



Point d'ébullition du camphène dextrogyre :	160°	(1)
Densité 54/4°	0,848°	(2)
Rotation à 20°	+ 107° 42	(3)
Rotation à 17°	+ 103° 54	(4)
Réfraction à 50°	1,46048	(2)
Point de fusion	52° (5) ; 50°	(1)

Il existe plusieurs points de fusion, et souvent même, le camphène s'obtient à l'état liquide. (6)

Nous employons une fraction obtenue par rectification sur sodium de la fraction I; ses caractéristiques sont les suivantes :

Point d'ébullition	156°/160°
Densité à 15°	0,837
Rotation à 20°	+ 47°
Réfraction à 20°	1,4760

Nous mettons cette fraction dans une glacière à -10° durant 10 jours, sans obtenir de cristallisation.

Nous avons préparé l'acétate de bornyle et son passage à l'isobornéol, selon la méthode de BERTRAM et WALBAUM (7). 10 grammes de la fraction sont mélangés avec 7,5 grammes d'acide acétique glacial et 1 gramme d'acide sulfurique 50 %; le mélange est maintenu durant 3 heures à 50° - 60°. L'acétylation est presque nulle : 1,75 % d'ester calculés en acétate d'isobornyle.

- (1) WALLACH. Liebigs Ann. (1907), 357, 80
- (2) ASCHAN . ibid. (1913), 328, 301
- (3) HUCKEL . ibid. (1941), 549, 186
- (4) WALLACH. ibid. (1907), 357, 80
- (5) PARISELLE. C.R. (1925), 180, 1852
- (6) GIRAL. Productos Quimicos, (1946), 3, 1593
- (7) BERTRAM & WALBAUM. J. Prakt. Chem., (1894), 49, 2

Nous ne poursuivons pas cet essai.

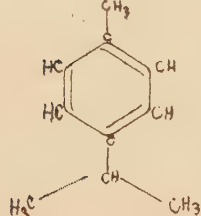
Nous obtenons un résultat négatif dans la préparation du chlorure de camphène par la méthode de MERWEIN et EMSTER. Nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de camphène dans l'essence examinée ou qu'il en existe trop peu pour être décelé.

RECHERCHE DU p-CIMENE

Nous employons pour la recherche de cet hydrocarbure une fraction possédant, après rectification sur sodium, les constantes suivantes :

Point d'ébullition : 176°
 Densité à 15° 0,847
 Réfraction à 20° 1,480

Caractéristiques du p. cymène (cymol) selon sa provenance



P. Eb.	177,3 - 177,6	(1)
Densité 20/4	0,856/0,857	(1)
Réfraction 20°	1,4917	(2)

Nous faisons l'oxydation par le permanganate de potassium, selon WALLACH (3), ce qui conduirait à l'acide hydroxyisopropylbenzoïque, de point de fusion : 155°-156°. Le résultat fut négatif, mais l'expérience serait à reprendre, si, disposant d'une importante quantité d'huile essentielle, on pouvait isoler suffisamment de la fraction correspondant bien aux caractéristiques du p. cymène.

RECHERCHE DU FENCHENE

Nous prenons la fraction I du trajet de distillation, bien qu'elle ne possède pas les caractéristiques du fenchène.

Acétylation selon BERTRAM et HELLE (4). Nous obtenons un pourcentage

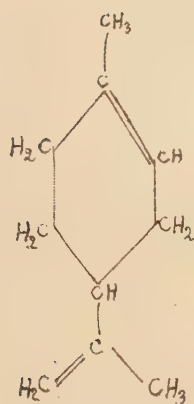
- (1) RICHTER et WOLFF. Ber. (1930), 63, 1721
- (2) BERT. B.S.C. de France, (1925), 4, 1251
- (3) WALLACH. Liebigs Ann., (1890), 264, 10
- (4) BERTRAM et HELLE, J. Prakt. Chem. (1900), II, 61-293

d'esters trop faible pour continuer l'essai.

En essayant de faire le dibromide, selon WALLACH et VIRK, nous n'arrivons pas à l'obtention de cristaux.

Le fenchène n'existe donc pas dans cette huile essentielle.

RECHERCHE DU DIPENTENE ET DU LIMONENE



Caractéristiques du limonène pur.

P. Eb.	177°-178°	(1)
D. 15°	0,8498	(2)
D. 20°	0,8403	(3)
α 20°	+ 126°08'	(4)
D		
α 16°	+ 125°06'	(5)
D		
N. 20°	1,4750	(4)
D		
N. 21°	1,4742	(6)
D		

Les fractions 8,9 et 10 du trajet de distillation sont réunies et distillées sur du sodium. Nous gardons une fraction représentant 20% de l'huile essentielle, et dont les caractéristiques sont les suivantes :

P. Eb	177°-178°
D. 15	0,847
α 20°	+ 40°
D	
N. 20°	1,479
D	

Préparation du tétrabromure selon la méthode de WALLACH.

Les cristaux obtenus sont repris par l'éther de pétrole (deux fois), ils deviennent transparents et leur point de fusion est : 123°5 - 124°5. Le pouvoir rotatoire optique de ce tétrabromure dissous à 3 % dans l'éther de pétrole est nul.

- (1) ROTH et EISENLOHR. Rec. Trav. Chim. (1926), 45, 623
- (2) PERKIN. Journ. Chem. Soc.; (1902), 81, 315
- (3) RULE et CHAMBERS. Ibid. (1937), 152
- (4) BRAUM et LEMKE. Ber. (1923), 56 B, 1563
- (5) GOLLEVSKI et ROSHAROVITCH. J. Rus. Ph. Che. Soc. (1899), 31, 209
- (6) BRUHL. Journ. Chem. Soc. (1907), 121.

Analyse :

Calculé %	C = 26,34	Trouvé % C = 26,42
pour C ₁₀ H ₁₆ Br ₄	H = 3,54	H = 3,73

Nous sommes donc bien en présence du dipentène.

Les 5 g. de la fraction mise en oeuvre pour la préparation du tétra-bromure donnent 5,6 g. de ce composé qui correspondent à 1,6 g. de dipentène, soit 8 % de l'essence étudiée lors du trajet de distillation.

A partir des eaux mères de cristallisation, nous isolons, par traitements successifs, 2,70 g. de cristaux ayant un point de fusion de 102° - 103° correspondant bien à celui indiqué par la littérature pour le tétra-bromure de limonène (1-2).

Le pouvoir rotatoire optique de ces cristaux mis en solution à 2 % dans le chloroforme est : + 72°10' :

Analyse

Calculé pour C ₁₀ H ₁₆ Br ₄		
% C = 26,34	Trouvé : C = 26,37	
H = 3,54	% : C = 3,62	

Réaction de BEZSSONOFF : nous obtenons avec cette fraction une coloration bleu jaunâtre.

Ces deux constituants existent donc dans l'essence primitive dans la proportion de : 8 % pour le dipentène et 4 % pour le Limonène.

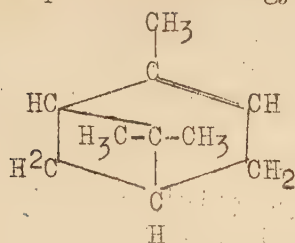
RECHERCHE DES PINENES

Ces hydrocarbures sont recherchés dans une fraction rectifiée sur sodium, et provenant de la première fraction du trajet de distillation. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Point d'ébullition	156°-160°
Densité à 15°	0,850
Rotation à 20°	+ 47°
Réfraction à 20°	1,477

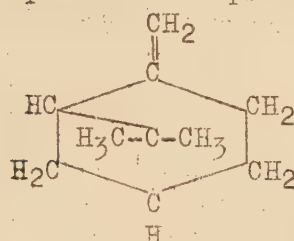
- (1) GILDEMEISTER et HOFFMANN. Die Atherischen Ole, (1931), I
- (2) PARRY, The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes: (1919), II.

Alpha pinène dextrogyre.



Point d'ébullition	155°-156°	(1)
Densité à 15°	0,8631	(2)
Rotation à 20°	+ 51°80"	(3-4)
Réfraction 20°	1,4658	(4)
Réfraction à 20°	1,4684	(2)

Bêta pinène ou nopinène.



Point d'ébullition	164°	(5)
	164°-166°	(6)
Densité à 15°	0,874	(5)
	0,865	(6)
Rotation à 20°	-22°60"	(5)
	-19°29'	(6)
Réfraction 20°	1,4872	(5)
	1,4754	(6)

Recherche du pinène alpha dextrogyre.

Nous recherchons sa présence par la méthode d'oxydation à l'aide du permanganate de potassium selon THURBER & ROLL.

Nous obtenons l'acide pinonique avec un point de fusion de 64°,5-65°,5.

BARBIER et GRIGNARD (8) indiquent : 67°-69°.

Analyse. Acide pinonique. P.M. 184,2

P.M. trouvé par neutralisation à l'aide de KOH

N/2 (phtaléine du phénol) : 182,7

Semicarbazone.

Elle possède un point de fusion, par mélange, de 203°-204° qui correspond à celui qui est indiqué par TIEMANN et KERSCHBAUM (9).

Son indice de réfraction, pris en solution à 3 % dans l'acide acétique est de : 1,462 à 30°.

Analyse. C 10 H 17 O N3. (195,2)

Calculé % C = 61,51	H = 8,78	N = 21,51
Trouvé C = 61,56	H = 8,66	N = 21,67

Nitrosochlorure.

Il a été préparé selon la méthode de EHESTADT (10), on dissout la fraction mentionnée dans son poids d'éther ordinaire. On refroidit avec de

- (1) THURBER et ROLL. Ind. Eng. Chem. (1927), 19, 740
- (2) SCHORGER. Ibid. (1914), 6, 631
- (3) THURBER et THIELKE Ibid. (1931), 53, 1030
- (4) CARLSON. Ibid. (1929), 51, 3667
- (5) DUPONT. Bull. Soc. Chim. (1933), 53, (4), 602
- (6) BERICHT SCHIMMEL et Co (1908), Avril 119
- (7) THURBER et ROLL. Ind. Eng. Chem. (1927), 19, 739
- (8) BARBIER et GRIGNARD. B.S.C.F. (1910), 4, 7, 551-556
- (9) TIEMANN et KERSCHBAUM. Ber. (1900), 33, 2664
- (10) EHESTADT. Ber. Schimmel, (1910), Avril, 165

la glace et on fait passer directement le gaz qui se dégage en laissant tomber lentement une dissolution concentrée de nitrite de soude (60%) dans Cl H à 32%. Lorsqu'on a employé environ le 1/3 de la dissolution de nitrite sodique, le nitrosochlorure de pinène commence à se séparer en beaux cristaux. Après cristallisation dans un mélange d'une partie de chloroforme et de deux parties de méthanol on obtient un point de fusion de 103,5-104°5, qui correspond à celui du nitrosochlorure de pinène alpha.

Certains auteurs indiquent des points de fusion plus élevés : TILDEN (1)

L'essai de mélange avec un nitrosochlorure préparé à partir d'un alpha pinène pur n'offre pas de dépression.

Chlorhydrate.

Cette préparation est assez complexe. En pratique l'addition se fait à des températures allant de -20° à 0°. On obtient ainsi le chlorhydrate de bornyle; la partie liquide, selon la manière d'opérer, peut contenir le chlorhydrate de limonène et d'autres monochlorhydrates.

Certaines conditions influent encore sur la formation du chlorhydrate et son rendement, ce sont notamment les solvants, l'humidité, les rotations élevées, etc...

Pour toutes ces raisons, il est donc nécessaire de toujours spécifier la méthode employée, ainsi que la température.

A partir d'un chlorhydrate préparé à -10°, et avec l'éther comme solvant, nous avons obtenu le chlorhydrate des limonène DL, de point de fusion : 50°. J. PARRY (2) indique pour ce composé : 49°-50°. Cet essai apporte une preuve supplémentaire de la présence de l'alpha pinène qui, selon certaines conditions énumérées, peut donner le chlorhydrate de diventène. J. PARRY (3).

Réaction de GASOPOULOS (4).

Le pinène à examiner est additionné d'une solution alcoolique d'acétate de mercure, s'il contient du bêta pinène, il reste clair, même après deux ou trois jours; s'il s'agit de l'alpha pinène, il y a séparation de l'acétate de mercure et oxydation en sobrérol et hydroxyhydrocarvone.

Nous avons pu obtenir quelques cristaux qui repris par l'eau ont donné un point de fusion de 146°, se rapprochant ainsi de celui de la forme active du sobrérol qui est de : 150°.

D'après les pesées effectuées au cours de la préparation de ces divers dérivés cristallisés, l'alpha pinène dextrogyre semble exister à la dose de 8 à 10 % dans l'essence de Schinus Molle étudiée.

(1) TILDEN. J. Chem. Soc. (1904), 85, 761

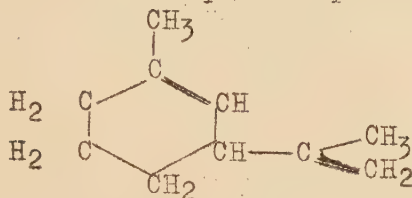
(2) J. PARRY. The Chemistry of Essential Oil and Artificial perfumes, (1918) vol. 2, p. 32.

(3) J. PARRY. Ibid.

(4) GASOPOULOS. Ber. Dtsch. Chem. Ges., (1926), 59, 2184

RECHERCHE DU SYLVESTRENE

Les caractéristiques du produit pur sont :



Densité à 15°	0,8659	(1)
" à 20°	0,848	(2)
Rotation à 20°	+ 66°19'	(2)
Réfraction à 20°	1,47956	(1)
Rotation	+ 83°11'	(3)

celles de la fraction que nous employons (N°10 du trajet de distillation) sont :

Densité à 15°	0,847
Rotation à 20°	+ 39°50'
Réfraction à 20°	1,480

Préparation du nitroschlorure par la méthode de EHESTADT

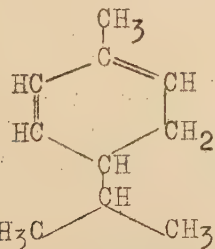
La marche à suivre est donnée lors de la caractérisation du pinène. Nous obtenons des cristaux dont le point de fusion 104°-105° correspond bien à celui qui a été indiqué par WALLACH (4).

Préparation du dihydrobromure.

Nous l'obtenons avec un point de fusion de 68°-70° alors que la littérature donne 71°-72°. Nous pouvons donc conclure à la présence du sylvestrène.

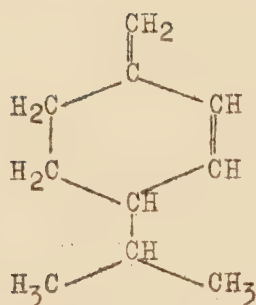
RECHERCHE DES PHELLANDRENE

Les caractéristiques des isomères alpha et bêta des formes dextrogyre et lévogyre sont les suivantes : dextrogyre alpha



P. Eb. 754	175°-176°	(5)
D. 15°	0,847-0,8565	(5)
20	+ 115°	(5)
D		
N 20	1,478	(5)
D		

- (1) Bulletin Schimmel, (1914), Avril 48
- (2) HAWORTH et PERKIN. Liebigs An., (1889), 252, 149
- (3) WALLACH. Ibid., (1913), 399, 159
- (4) WALLACH. Ibid., (1888), 245, 272
- (5) Die Atherischen Ole (1931), I, 338



Dextrogyre bêta

P. Eb. 766	171-172°	(1)
D. 20°	0,852	(2)
α D	+ 14°45'	(3)
"	+ 18°32'	(3)
"	+ 17°38'	(2)
N 18	1,4759	(3)
D		

Levogyre alpha

P. Eb. 754	173°-175°	(1)
D. 15°	0,848	
α 20	- 112° 46'	
D		
α 15	- 140° 25'	
D		
N 20	1,4769	
D		

Levogyre bêta

P. Eb. 758	178°-179°	(4)
D. 15°	0,8497	
α 20	-50° 36'	
D		
N 20	1,480	
D		

Préparation des nitrosites

La littérature nous apprend que chacun des deux phellandrènes donne deux nitrosites.

Nitrosites de l'alpha phellandrène

Alpha nitrosite
P.F. = 113° - 114°

bêta nitrosite
P.F. = 105°

Nitrosites du bêta phellandrène

Alpha nitrosite
P.F. = 102°

bêta nitrosite
P.F. = 97°-98°

Préparation du nitrosite selon WALLACH et GILDEMEISTER (5).

Nous employons un échantillon prélevé sur la moyenne des fractions ayant un point d'ébullition de 160 à 174° et représentant la moitié de l'huile essentielle. 5 g. de cette fraction sont dissous dans 10 cm³ d'

- (1) PESCI. Gaz. Chim. Ital. (1886), 16, 225
- (2) WALLACH. Liebigs An. (1904), 43, 336 = (1905), 2, 340
- (3) WALLACH. Ibid.
- (4) SMITH et WEST. J. Soc. Chem. Ind. (1937), 56, 300
- (5) WALLACH et GILDEMEISTER. Liebigs An. (1904), 336, 13

éther de pétrole et versés dans une solution de 5 g. de nitrite de sodium dans 8 g d'eau. On ajoute ensuite lentement 5 cm³ d'acide acétique en agitant sans cesse. Le précipité cristallin formé est essoré. Les cristaux obtenus sont solubles dans l'acétone. Après deux cristallisation dans ce solvant, le point de fusion se fixe à 103°,5-104°,5. Le pouvoir rotatoire optique, pris en solution à 3 % dans l'acétone, est de : -41°. Les caractéristiques présentées par le corps ci-dessus correspondent à l'alpha phellandrène bêta nitrosite.

$$\text{P.F.} = 105^{\circ} \quad \alpha_D^{20} = -40^{\circ} \text{ à } -40^{\circ}80'$$

Les 5 g d'hydrocarbure employés nous ont donné 4,6 g de nitrosite cristallisé correspondant à 3 g de phellandrène alpha, soit 60% du terpène et 30 % de l'huile essentielle.

Recherche du bêta phellandrène.

La fraction étudiée possède un point d'ébullition de 169°-172° , et représente 32% de l'huile essentielle.

Nous préparons le nitrosite selon la méthode indiquée, employant 5 g d'hydrocarbure.

Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'alcool à 60% (ils ne sont pas solubles dans l'éther ordinaire) et donnent un point de fusion de 96°,5-97°,5. Dissous à raison de 3 % dans l'acétone, leur rotation est nulle. Nous sommes donc en présence du : bêta phellandrène bêta nitrosite.

$$\text{P.F.} = 97^{\circ}-98^{\circ} \quad \alpha_D^{20} = \pm 0^{\circ}$$

Nous obtenons 2,5 g de nitrosite cristallisé qui correspondent à 1,6g de bêta phellandrène, soit 32 % des 5 g d'hydrocarbure employé et 16% de l'essence de Schinus Molle.

Analyse du bêta phellandrène nitrosite, C₁₀ H₁₆ N₂ O₃ :

Trouvé %	Calculé %
C 56,60	56,70
H 7,55	7,51
N 13,21	13,65

Les bromures préparés avec les deux fractions indiquées ne cristallisent pas, ils restent huileux (1).

Les phellandrènes contenus dans ces deux fractions d'hydrocarbures ne donnent pas de chlorhydrate, ce qui est conforme à la littérature (2).

(1 et 2). G. DUPONT. Traité de Chimie Organique GRIGNARD, DUPONT, LOCQUIN. T.3. p.704/5.

(2) WEST. J. Soc. Chem. Ind. (1939), 58, 122 T.

DERIVE D'ADDITION DU PHELLANDRENE DEXTROGYRE
AVEC L'ANHYDRIDE MALEIQUE.

Cette méthode d'identification due à DIELS et ALDER (1) est assez récente. Ces auteurs indiquent, pour le composé d'addition obtenu avec les alpha et bêta phellandrènes dextrogyre et lévogyre, un point de fusion de 126°-127°. Nous employons la méthode de préparation indiquée par GODWAY et WEST (2) : 10 g de phellandrène sont portés à l'ébullition à reflux avec 5 g d'anhydride maléique et 20 g d'éther pendant 30 minutes. Par refroidissement, le mélange se prend en masse, on le filtre à l'aide d'un buchner et on met à cristalliser le produit brut dans trois fois son poids de méthanol pur. Le produit ainsi obtenu doit posséder un point de fusion de 126° et une rotation de + 9°24' en solution dans CHCl₃ (C = 8,655). Nous obtenons, en partant des fractions indiquées, un produit cristallisé qui, bien qu'il soit repris plusieurs fois à l'aide du méthanol et de l'éther de pétrole ne donne qu'un point de fusion de 120° et une rotation, prise, en solution à 3 % dans le méthanol, de : + 7°43'.

BIRCH (3) utilise cette réaction pour déterminer le pourcentage des isomères dextrogyre ainsi que la présence de la forme racémique. Il donne le tableau suivant :

		phellandrènes					
	L	D L					D
% D.	0°	20°	40°	50°	60°	80°	100°
% L.	100	80°	60°	50°	40°	20°	0°
P.F.	127	113°	100°	93°	100°	113°	127°

Le point de fusion obtenu (120°) indiquerait, d'après ce tableau un pourcentage de 74% de phellandrène dextrogyre, pour la fraction étudiée :

Densité à 15°	0,841
Rotation à 20°	+ 49°
Réfraction à 20°	1,4775
Point d'ébullition	172°-175°

Nous purifions une portion de la fraction N°10, du trajet de distillation, par distillation sur sodium, jusqu'à l'obtention des caractéristiques suivantes :

Point d'ébullition	172°
Densité à 20°	0,848
Réfraction à 20°	1,477

- (1) DIELS et ALDER. Liebigs An (1928), 460, 98
 (2) GODWAY et WEST. J.S. Chem. Ind., (1937), 56, 472 T.
 (3) BIRCH. J. Proc. Roy. Soc. N : S. Wales, (1937), 71, 54 et (1938), 71, 261.

et préparons à partir de cette dernière le dérivé d'addition avec l'anhydride maléique. Après cristallisation dans le méthanol pur, nous obtenons un point de fusion de 125°-126°, conforme à celui indiqué par DIELS et ALDER. Cette fraction correspondant au dextro bêta phellandrène nous en calculons la réfraction moléculaire.

Dextro bêta phellandrène pur	notre fraction
P. Eb. = 171°-172°	172°
D ₂₀ = 0,852	0,848
N _D ²⁰ = 1,4759	1,477
Rm. Calculée : 45,24	Rm. observée : 45,30

Ce dérivé d'addition avec l'anhydride maléique confirme bien la présence du dextro bêta phellandrène, déjà décelé par le nitrosite.

REACTIONS DE COLORATION

Nous avons essayé d'obtenir une teinte caractéristique de cet hydrocarbure (phellandrène) avec le trichlorure d'antimoine. A cet effet, nous employons les fractions qui contiennent les alpha et bêta phellandrènes.

Mises en contact avec des traces du réactif indiqué, elles donnent rapidement une couleur jaune paille qui se maintient très longtemps (essai détruit après 3 semaines). Dans les mêmes conditions, le pinène lévogyre devient laiteux, puis se dépose pour rester incolore et transparent. (observation pendant deux semaines).

Le limonène lévogyre donne immédiatement un trouble jaunâtre, puis, après une demi-heure, passe au marron pour s'y maintenir également après trois semaines.

Le thymène de l'essence de thym donne sensiblement la même réaction, mais acquiert avec le temps, une couleur marron plus foncée.

Sans vouloir tirer de ces faits une conclusion pratique, nous avons cependant tenu à les signaler.

Reprenant les travaux de PINTO, COELHO et ALVES (1) concernant la réaction de LILBERMANN et BURCHARD sur le limonène, nous avons voulu l'expérimenter sur les phellandrènes. A cet effet, on dissout 0,5 g de substance à essayer dans 2 cm³ de chloroforme en chauffant à 30°. On ajoute ensuite 2 cm³ d'anhydride acétique et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, le limonène donne une couleur rouge, dite "obs-cure".

(1) PINTO, COELHO et ALVES. Nature (1946), 157, 803.

Nous employons la fraction composée du mélange alpha et bêta phellandrène, et nous obtenons une teinte marron violet.

Nous examinons enfin un limonène purifié, retiré de la citronnelle Java, et obtenons la couleur rouge indiquée par la méthode précédente.

La différenciation par réaction colorée de ces trois hydrocarbures est donc assez sensible pour permettre de les déceler; et, primitivement réalisée sur le limonène, cette réaction serait susceptible de s'étendre à d'autres corps.

RECHERCHE DES ALDEHYDES

Traitement bisulfitique.

On opère sur l'huile essentielle des fruits, préalablement débarrassée des acides et phénols par lavage à la soude en solution aqueuse à 5 % (une heure d'agitation à la température ambiante, 20°).

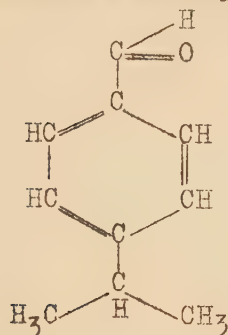
On traite alors cette huile avec 15 % de son poids d'une solution de bisulfite de sodium à 5 % en volume. On laisse 24 heures en contact à la température ambiante, agitant à la main, et on termine par une agitation mécanique d'une demi-heure. On épuise les solutions bisulfitiques à l'éther de pétrole et les aldéhydes sont libérés au moyen d'une solution de carbonate de sodium à 10 % en présence d'éther sulfurique. Cette libération se fait d'abord à la température ambiante puis se termine vers 50°. Les solutions étherées sont réunies et concentrées par évaporation sous la pression atmosphérique. Nous obtenons ainsi un produit possédant les caractéristiques suivantes : couleur jaune citron, odeur rappelant celle de l'aldéhyde cuminique, mais nous savons par expérience qu'une décision prise sur examen olfactif est insuffisante et peut, assez souvent, induire en erreur.

Densité à 15°	0,973
Rotation à 20°	- 3°
Réfraction à 20°	1,5075

Nous pouvons nous trouver en présence d'un mélange des aldéhydes : cuminiques, dihydrocuminique, ou de phellandral et de myrténal.

L'examen des caractéristiques de ces divers aldéhydes, et surtout de leurs dérivés cristallisés permettra leur différenciation.

Aldéhyde Cuminique



C 10 H 12 O P.M. 148,20

P. Eb. 235°5 (1)

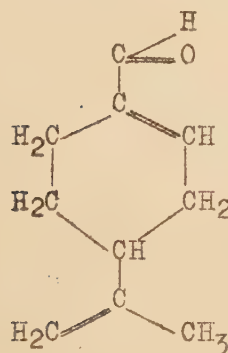
D 15° 0,9818 (1)

Rotation 20° 1,5301 (2)

D 20° 0,9775 (2)

Semicarbazone P.F. 210°/211°

Aldéhyde péryllique



C 10 H 14 O P.M. 150,21

Alpha dextrogyre

P. Eb. 7 m/m 98°/100° (3)

D 15° 0,973 (3)

Rotation optique + 137° (3)

Réfraction 20° 1,50802 (3)

Sémicarbazone P.F. 199°/200°

Bêta lévogyre

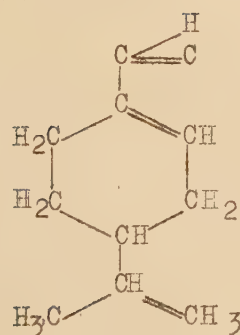
P. Eb. 10 m/m 104°/105° (4)

D 18° 0,9617 (4)

Rotation optique - 146° (4)

Réfraction 1,5074 (4)

Phellandral



C 10 H 16 O P.M. 152,23

P. Eb. 5 m/m 90° (5)

D° 1,5 m/m 75° (6)

D 20° 0,9412 (5)

Rotation optique - 130° (5)

D° à 20° - 151° 18' (6)

Réfraction 20° 1,4912 (5)

Semicarbazone P.F. 202°/204° (7)

(1) PERKIN. J. Chem. Soc. (1890), 69, 1199

(2) GLADSTONE. J. Chem. Soc. (1884), 45, 446

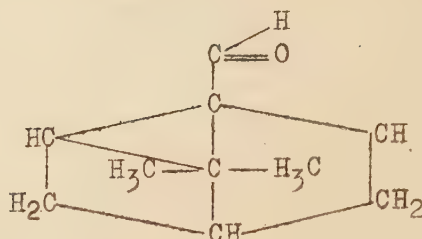
(3-4) SEMMLER. et ZAAR. Berl. Berichte (1911), 44, 53. et 815

(5) PENFOLD. J. Chem. Soc. (1922), 121, 266

(6) COOK et MACBETH. J. Chem. Soc., (1938), 1412

(7) SCHIMMEL et Co. (1937), 1448

Myrténal. C 10 H 14 O P.M. 150,21



P.Eb.II m/m	89°/92°	(1)
D° 760 m/m	220/221°	(2)
D 15°	0,991	(2)
D 20°	0,9859	(1)
Rotation optique	+ 13° 13'	(2)
D°	+ 15° 41'	(3)
Indice de réfraction	1,5061	(1)
D° 22°	1,5036	(3)

Préparation de la semicarbazone.

La fraction obtenue après traitement bisulfite est dissoute dans la pyridine pure et on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide. La semicarbazone cristallise rapidement. Après trois recristallisations dans le méthanol le point de fusion est de : 199°. Comme il correspond à celui qui est indiqué par la littérature, pour l'aldéhyde péryllique, nous l'examinons en mélange avec une semicarbazone préparée à partir de cet aldéhyde, aimablement fourni par la maison GIVAUDAN et C°, - que nous remercions vivement - nous n'observons pas de dépression. L'aldéhyde péryllique existe donc bien dans l'essence étudiée.

L'indice de réfraction à 20°, pris en solution à 1,5 % dans le méthanol, est de : 1,506.

Analyse. C 11 H 17 O N3 P.M. 207,07

trouvé	calculé pour N
19,72 %	20,29 %

En plus de ce dérivé cristallisé, nous en avons préparé deux autres que nous croyons nouveaux : la thiosemicarbazone et l'hydrazothiazolinone.

(1) SEMMLER et ZAAR. Ber., (1911), 44, 817

(2) BER. SCHIMMEL., (1941), 56

(3) DUPONT, ZACHAREWICZ et DULOU. C.R. (1934), 198, 1699

THIOSEMICARBAZONE

Nous basant sur les travaux de C. NEUBERG et W. NEUMANN (1) de F.J. WILSON et R. BURNS (2) ainsi que sur ceux tout récents de P. CHABRIER et E. CATTELAIN (3) nous avons préparé la thiosemicarbazone comme suit : l'aldéhyde est dissous dans quatre fois son poids d'alcool à 95° et la thiosemicarbazide dans 10 fois son poids d'eau acidulée (acide acétique). En mélangeant les deux solutions, on observe un trouble immédiat. Après avoir chauffé vers 40°, on agite vigoureusement, les cristaux de thiosemicarbazone se forment alors et se déposent par refroidissement dans un bain à 0°. On verse dans un entonnoir de Buchner, on lave avec l'eau de rinçage de l'erlemmeyer et sèche sous vide. Le produit ainsi obtenu est recristallisé dans le benzène bouillant et le point de fusion est de 158°/160°. On reprend deux fois avec de l'alcool à 95° et obtient de très beaux cristaux incolores de point de fusion : 158°-159°. Ils sont solubles dans le benzène, et l'éther de pétrole.

HYDRAZOTHIAZOLINONE

Nous la préparons, selon P. CHABRIER et CATTELAIN (4), par action directe de l'acide monochloracétique, en milieu alcoolique, sur la thiosemicarbazone. Après purification dans le benzène bouillant, puis dans l'alcool à 95° bouillant, on obtient des cristaux blancs de point de fusion : 196°-197°.

Parmi les propriétés générales des hydrazothiazolinones indiquées par ces auteurs, nous vérifions les suivantes : Le point de fusion est plus élevé que celui de la thiosemicarbazone dont elle dérive (196°-197° contre 158°-159°).

La solubilité dans l'alcool à 95° et le benzène bouillant est bien moins grande.

Par traitement à l'ébullition dans un tube à essai, de quelques centigrammes d'hydrazothiazolinone par un excès d'acétate de plomb en milieu alcalin, elle n'est pas désulfurée, alors que dans les mêmes conditions la thiosemicarbazone l'est, formant un précipité noir de sulfure de plomb.

(1) NEUBERG et NEUMANN. Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1902), 35

(2) WILSON et BURNS. Chem. Soc. London (1922), 121; (1923), 123

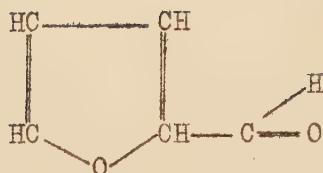
(3) P. CHABRIER et E. CATTELAIN. B.S.C. (1950). TI-2, p.48/61

Si l'on ajoute, à l'ébullition, quelques gouttes d'une solution d'iode N/50 à une solution alcoolique d'hydrazothiazolinone, elle se colore de façon permanente en jaune. Dans les mêmes conditions la thiosemicarbazone absorbe l'iode et reste incolore.

Si l'on ajoute, à l'ébullition, une goutte de perchlorure de fer dilué à une solution alcoolique d'hydrazothiazolinone elle se colore de façon permanente; par contre, si l'on opère dans les mêmes conditions avec la thiosemicarbazone la coloration rouge disparaît rapidement.

Nous avons également pris connaissance des travaux de P. GRAMMATICAKIS (1) concernant les thiosemicarbazones.

RECHERCHE DU FURFURAL



P. Eb.	161°,7	(2)
Densité à 20°	1,159	(3)
Réfraction 20°	1,52608	(4)
d° 20°	1,5255	(5)

Nos recherches s'effectuent sur l'essence obtenue à partir des feuilles et des fruits entraînés à la vapeur d'eau ainsi que sur ces eaux. Pour les quatre essais les résultats obtenus sont identiques.

Méthodes colorimétriques

1 - Aniline. Méthode de TOLMAN (6). On dilue une faible quantité de l'essence dans 50 cm³ d'alcool à 50% et, après repos à la température ordinaire, on ajoute 2 cm³ d'aniline fraîchement distillée et 0,5 cm³ de ClH à 25% et on agite. Après un repos d'environ un quart d'heure on compare la coloration rouge obtenue à celle d'un témoin. Cette réaction est positive.

2 - Benzidine. Méthode de Mac CANCE (7). Elle est basée sur la comparaison de la couleur que fournit le furfural avec la benzidine.

Préparation du réactif : 0,5 g de benzidine sont dissous dans 100 cm³ d'un mélange à parties égales d'acide acétique glacial et d'alcool absolu puis on filtre la solution qui est ainsi prête pour l'emploi.

Nous avons utilisé, pour cet essai, l'eau d'entraînement à la vapeur. Nous avons fait une extraction avec le benzène puis nous avons mélangé 2 cm³ de cette solution benzénique à 4 cm³ du réactif et nous avons comparé la

- (1) GRAMMATICAKIS. B.S.C. (1950), 504
- (2) EVANS et AYLESWORTH. Ind. Eng. Chem. (1926), 18, 24
- (3) BRUHL. Ibid. (1941), 33, 660
- (4) BRUHL. Liebigs Ann., (1886), 235, 7
- (5) TRIMBLE. Ind. Eng. Chem., (1926), 18, 24
- (6) TOLMAN. J. AM. Chem. Soc. (1906), 28, 1629
- (7) Mac CANCE. Biochem. Journ. (1926), 20, IV.

teinte obtenue à celle de l'essai témoin. La méthode indique que la coloration doit se produire environ trente minutes après. Nous l'obtenons rapidement.

3 - On traite 100 cm³ de l'huile essentielle des fruits avec 25 cm³ d'eau distillée et laisse décantier après une vigoureuse agitation. L'essence est séparée et l'eau filtrée. On prélève 1 cm³ de cette dernière auquel on ajoute 5 cm³ d'acide acétique glacial et 2 % d'aniline fraîchement distillée (1). Nous obtenons la couleur rouge indiquée.

Phénylhydrazone. Introduire dans un tube à essai 5 cm³ de solution. Ajouter 0,5 cm³ d'une solution aqueuse de phénylhydrazoné à 1 %, laisser la réaction s'opérer à froid. Au bout de quelques minutes on obtient une coloration rose et une précipitation de cristaux dont on peut prendre le point de fusion.

Nous obtenons un trouble mais pas de cristaux. Le furfural existerait donc à un pourcentage tellement faible que seuls les réactifs très sensibles peuvent le déceler.

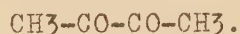
Phénylhydrazone d'une solution de furfural à 1/10 000 dans de l'eau distillée : désireux de vérifier si de faibles quantités de furfural pouvaient se retrouver par cette méthode, nous avons préparé une dilution d'un furfural authentique au 1/10 000 dans de l'eau distillée et nous n'avons obtenu qu'un faible louche. Cet essai permet donc de laisser supposer que le dérivé cristallisé, maintes fois signalé, ne s'obtient qu'avec une teneur en furfural déjà assez élevée.

Méthodes volumétriques.

La méthode de G. BIONDA (2) et la méthode dite au "bromure bromate" ne donnent pas de résultats positifs à une aussi faible dilution.

Nous pouvons donc conclure à la présence du furfural dans l'huile essentielle de Schinus Molle étudiée.

RECHERCHE DU DIACETYLE



Nous recherchons cette cétone dans la première fraction de distillation, point d'ébullition : 85°-165°, et aussi dans les eaux d'entraînement à la vapeur d'eau des feuilles et des fruits.

Méthode PRIEN, BAISSÉ et MARTIN (3). Dans un tube à essai on verse 5 cm³ du produit à étudier, on ajoute une pastille de K OH et on chauffe à l'ébul-

(1) GUNTHER. The Essential Oils, (1949), T.I, p.313

(2) G. BIONDA. Ann. Chim. Applicata (1941), I, 31/34

(3) HUGUES et ACRÉE. Ind. Eng. Chem. (1937), 9, 318.

(4) PRIEN, BAISSÉ et MARTIN. An. Fals. et Fraudes, (1936) Avril, p.206.

lition. On obtient en présence de diacétyle, une coloration jaune brun stable. Nous n'obtenons qu'une teinte jaune.

Méthode VIZERN et GUILHOT (1). Distiller rapidement 50 g. du corps à étudier plus 20 cm³ d'alcool. Recueillir 20 cm³ du distillat, verser dans une capsule. Préparer un mélange de : 1 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %, 1 cm³ de soude normale, puis 1 cm³ de sulfate de nickel à 10 % et 0,6 cm³ d'acide acétique glacial normal et le verser goutte à goutte, en agitant, sur le distillat. Porter au bain marie pour évaporer l'alcool. On doit obtenir une zone rouge. La couleur marron que nous observons n'est pas probante.

Méthode de SCHIMMEL (2). Addition d'une solution de nitrate d'argent faiblement ammoniacale à la solution terpénique de point d'ébullition correspondant au diacétyle. Nous n'obtenons pas le miroir métallique indiqué.

Cette cétone existe vraisemblablement dans l'huile essentielle étudiée, mais son pourcentage excessivement faible ne permet pas de conclure avec précision.

EXAMEN DE LA PORTION ALCOOLIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE SCHINUS MOLLE

Après avoir enlevé les terpènes par distillation sous pression ordinaire jusqu'à 165°, on éthérifie la portion restante avec de l'anhydride phtalique.

Mode opératoire : On emploie des quantités égales en poids de la fraction indiquée, de benzène et d'anhydride phtalique et on porte le tout à l'ébullition pendant deux heures.

Après refroidissement, on précipite l'excès d'anhydride phtalique avec l'éther de pétrole et on le sépare. Le dissolvant est distillé et le résidu est traité par une solution de carbonate de soude et de potasse. Il se forme deux couches. On écarte la couche inférieure.

L'autre couche se dissout dans une grande quantité d'eau. Ensuite, la solution aqueuse est acidifiée par de l'acide sulfurique à 20 % et le monoester de l'acide phtalique précipite avec adjonction de chlorure de sodium.

L'ester, préalablement extrait par l'éther de pétrole, est saponifié durant deux heures, à reflux, avec de la potasse alcoolique.

(1) VIZERN et GUILHOT. An. des Falsifications et Fraudes, (1932), 25, 459.

(2) SCHIMMEL. Bulletin, (1910), Octobre.

produit insoluble ayant les caractéristiques suivantes :

Densité à 15°	1,010
Réfraction à 20°	1,4785
Rotation à 20°	+ 20°

L'odeur est celle du cuir avec en plus une note phénolique très légèrement poivrée.

Recherche du Carvacrol

Caractéristiques :

Densité 20/4	0,9772	(1)
D° 15°	0,980	(2)
Réfraction 20°	1,52338	(3)
Solubilité : 1 cm ³ dans 2/3 cm ³ d'alcool à 70°		(4)

Préparation du phényluréthane.

On mélange en parties égales du phénol et de l'isocyanate de phényle. La prise en masse est rapide à froid. On laisse en contact 4 à 5 jours puis entraîne à la vapeur d'eau l'essence qui n'est pas entrée en réaction. La diphenylurée est éliminée par ébullition avec de l'éther de pétrole. Les cristaux que nous obtenons sont recristallisés dans l'alcool à 95° jusqu'à l'obtention d'un point de fusion fixe, qui est de : 133°,5 - 134°,5. Ces chiffres sont conforme aux publications de GOLDSCHMIT (5) et WEEHUIZEN (6).

Ces cristaux se présentent sous la forme de fines aiguilles blanches.

Analyse : C₁₇ H₁₉ O₂ N

Calculé : N 5,18 %
N 5,21 %
N 5,24 %

XANTHATES DE PHENOLS

Les xanthates de phénols s'employant quelquefois pour différencier les alcools primaires des alcools secondaires ou tertiaires, nous avons pensé préparer ces esters avec certains phénols.

Il était, en effet, intéressant de savoir si cette méthode permettait.

- (1) DZIRKAL. Chem. Abstracts (1942), 36, 2257
- (2) GILDEMEISTER. Arch. Pharm. (1895), 233, 188
- (3) GILDEMEISTER. Ibid.
- (4) GILDEMEISTER et HOFFMANN. Die Atherischen Ole (1931) Vol. I, p.600.
- (5) GOLDSCHMIT. Ber., (1893), 26, 2086
- (6) WEEHUIZEN. Rec. Trav. Chim., (1918), 37, 356

d'arriver à séparer par exemple, le carvacrol de l'eugénol et de l'isoeugénol.

Après avoir pris connaissance des travaux de TSCHUGAEV (1) nous avons employé la méthode indiquée par WHITMORE et LIEBER (2) sur un carvacrol pur provenant de l'essence de thym et dont les caractéristiques étaient les suivantes :

Densité à 15° : 0,979
 Rotation à 20° : 1,5236
 Solubilité à 20° : 1 cm³ dans 2 cm³ d'alcool à 70°

Mode de préparation du xanthate de carvacrol :

Ajouter une quantité équimoléculaire de K OH pulvérisée à une molécule et demie de phénol purifié. Chauffer le mélange en agitant jusqu'à dissolution de l'alcali. Après refroidissement, ajouter un volume égal d'éther anhydre puis, une molécule et demie de sulfure de carbone. Ce dernier est introduit peu à peu et avec une vigoureuse agitation.

Le xanthate prend naissance, en général, immédiatement sous la forme d'un précipité jaune. Après l'addition du sulfure de carbone, on ajoute deux volumes supplémentaires d'éther anhydre et le dérivé est séparé et lavé avec le même solvant.

Le xanthate est recristallisé avec de l'alcool à 95° ou de l'acétone, puis il est précipité par addition d'éther sulfurique anhydre. Nous obtenons ainsi des cristaux jaunes, en aiguilles ramifiées, de point de fusion : 160°-162°.

Nous vérifions le poids moléculaire de cet ester par la méthode de RAST (3) et nous obtenons : 261 au lieu de 264 pour la formule.

La fraction phénolique insoluble dont nous avons donné les caractéristiques étant vraisemblablement un mélange, nous préparons les xanthates d'eugénol et d'isoeugénol purs pour voir si une différenciation serait facile à réaliser.

Xanthate d'eugénol.

La prise en masse est rapide, et ce composé traité par l'alcool à 95° puis par l'acétone, donne des cristaux pâles, de point de fusion : 108-110°. Le poids moléculaire mesuré par la méthode de RAST est de 275 pour 278.

Xanthate d'isoeugénol.

L'ester se forme également très bien et les cristaux repris par les mêmes solvants possèdent un point de fusion de : 118°-120°.

Il ressort de ces trois préparations que les points de fusion de ces divers xanthates sont suffisamment éloignés pour permettre une différenciation certaine de ces corps. Nous préparons un xanthate avec une toute petite quantité de portion phénolique disponible et nous n'obtenons qu'un

(1) TSCHUGAEV. Ber., (1899), 32, 3332.

(2) WHITMORE et LIEBER. Ind. Eng. Chem. Anal., (1935), édit. 7, 127.

(3) RAST. Ber., (1922), 55, 1051, 3727.

point de fusion de 103° - 105° , ce qui n'apporte aucune précision, mais toutefois, démontre la complexité du mélange.

En conclusion, nous voyons que les xanthates sont d'excellents réactifs pour déceler les phénols, et nous pensons que ce fait n'avait pas encore été signalé.

RECHERCHE DE L'EUGENOL

Densité 20/4	1,065	(1)
Réfraction 20°	1,541	(2)
D° 20°	1,5439	(3)
Densité 20/4	1,0664	(2)

Préparation du naphtyluréthane.

Nous employons la méthode usuelle et nous n'obtenons qu'un produit huileux que nous n'arrivons pas à faire cristalliser.

Benzoate par la méthode de SCHOTTEN et BAUMANN (4). 0,7 g. de la fraction et 0,5 g de pyridine sont dissous dans 2 cm³ de chloroforme. On ajoute 1,5 g de chlorure de benzoyle dissous dans 10 cm³ de chloroforme et l'on chauffe le tout au bain-marie à reflux durant deux heures. Après refroidissement, on lave à l'acide chlorhydrique à 5 %, puis au carbonate de soude à 5 % et ensuite à l'eau chaude. On concentre et on essore. Nous ne pouvons faire cristalliser le produit huileux obtenu.

La présence de l'eugénol, dans l'huile essentielle étudiée ne peut donc être affirmée.

REACTIONS DE COLORATION

Reprenant la réaction de WALLACH (5), employée par ce dernier pour déceler le cadinène, puis trouvée sans précision par SEMMLER et JONAS (6), nous l'avons appliquée aux phénols avec des résultats probants.

- (1) ORDOGRAPHIA COMMITTEE. Ind. Eng. Chem. News, (1935), 114
- (2) WATERMANN et PRIESTER. Rec. Trav. Chim. (1929), 48
- (3) EYKMAN. Ber. (1890), 23, 862 - (4) SCHOTTEN-BAUMANN. Ber., (1886), 19, 3218
- (5) WALLACH. Liebigs Annalen (1887), 238, 87
- (6) SEMMLER et JONAS. Bull. Schimmel, (1914). Octobre, p 18 (1915), Avril p.19

Méthode. - On dissout un peu de produit à examiner dans de l'acide acétique glacial et on ajoute une goutte d'acide sulfurique pur.

1 - Avec le carvacrol. On obtient immédiatement une couleur marron clair, qui devient gris foncé après 24 heures.

2 - Avec le thymol. Il n'y a pas de coloration immédiate mais après 24 heures elle devient bleu roi.

3 - Avec l'eugénol. Se colore en marron foncé puis en marron violet.

4 - Avec l'isoeugénol. Il se forme rapidement une teinte rouge très légèrement violacée qui passe au violet foncé après 24 heures.

Cette réaction appliquée sur notre fraction phénolique (qui est un mélange) donne une couleur marron assez foncé qui fait penser à la présence du carvacrol et de l'eugénol.

Nous pensons être les premiers à signaler cette réaction de coloration avec les phénols.

Réactifs de BEZSSONOFF. -

Nous n'avons trouvé que peu d'indication quant à l'emploi de ce réactif sur les phénols. S. SABETAY (1) signale avoir obtenu une couleur bleue avec l'eugénol, l'isoeugénol et les sesquiterpènes azulénogènes.

Avec les deux premiers corps nous avons eu des colorations bleues mais avec une légère teinte violette, avec le carvacrol pur, la couleur se maintient au gris foncé.

Ces réactions paraissent surtout sensibles tout à fait au début de la mise en contact, et peuvent rendre quelques services.

De toute façon, elles ne sont pas spécifiques, de nombreux corps, à action réductrice, donnent avec ce réactif, à froid, des colorations bleues (2).

IDENTIFICATION DU SOBREROL OU HYDRATE DE PINOL

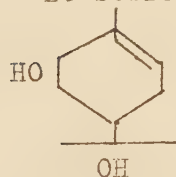
Ayant remarqué, quelques jours après avoir établi le trajet de distillation, que plusieurs flacons récepteurs contenaient des cristaux blancs, nous avons pensé à la présence du sobrerol ou hydrate de pinol.

(1) SABETAY. Riechstoff Ind. Kosmetik (1938), 13, p.84

(2) SABETAY. Les travaux récents d'analyse et de synthèse organiques. GAUTHIER-VILLARS, (1935-1938), p. 604.

Nous avons isolé ces cristaux par essorage et après recristallisation dans l'alcool à 95°; leur point de fusion est de 149°-150°, ce qui correspond bien à ce qui est indiqué par la littérature. Voir DUPONT (3), DESALBRES (1).

Le sobrerol se forme principalement à la lumière et en présence d'eau.



Le sobrerol droit fond à 150°, sa densité à 15° est de 1,1853, et sa rotation en solution dans l'alcool est de + 147°. Il donne de beaux prismes monocliniques présentant le plus souvent des facettes hémiedres.

Le sobrerol gauche se produit dans l'oxydation, à la lumière de l'essence de térébenthine de Bordeaux. Sa rotation est de -147°.

Nous vérifions la rotation de notre produit mis en solution dans l'alcool à 95° (C = 3%), et nous trouvons : -149°.

La réfraction prise avec la même solution est approximativement : 1,400. Nous sommes donc bien en présence du sobrerol gauche.

O X Y D E S

Le traitement de certaines fractions par une solution chlorhydrique d'acide ferrocyanique ayant donné des cristaux, nous supposons la présence du cinéol.

Nous traitons les fractions de points d'ébullition 175°-180° par le réactif indiqué. Les cristaux blancs obtenus sont lavés par de l'éther de pétrole sur Buchner, puis décomposés par la soude 15% et en entraînant à la vapeur d'eau.

Caractéristiques du produit obtenu :

Densité à 15°	0,928
Rotation à 20°	0°
Réfraction à 20°	1,4601

Celles du cinéol sont :

Densité à 15°	0,928/0,930	(2)
Réfraction 20°	1,454/1,461	(2)
Point de congélation + 1°		(2)

(1) DESALBRES. Thèse université de Bordeaux, (1925), p.36

(2) GILMEISTER et HOFFMANN. Die Atherischen Ole, (1931) Volume 1, p. 663.)

(3) DUPONT. Les essences de térébenthine, (1924), MASSON, p.129

Densité 15°5	0,9294	(1)
Réfraction 20°	1,4575	(1)
Point de congélation	+ 1°3	(1)

Les constantes du produit isolé correspondant à celles du cinéol 1,8, nous cherchons à le caractériser grâce au dérivé cristallisé qu'il donne avec l'iodol, et au point de fusion qu'il donne en combinaison avec l'orthocrésol.

Mode de préparation du dérivé avec l'iodol.

On chauffe à reflux pendant une demi-heure le cinéol que nous avons obtenu, avec 70 % de son poids de tétraiodopyrrol (fraîchement préparé) puis on extrait à l'aide de l'alcool éthylique, on filtre et on fait cristalliser par refroidissement. On obtient des aiguilles prismatiques dont le point de fusion par mélange est de 106°-107° en tube scellé.

La combinaison avec l'ortho crésol est réalisée selon la méthode du Codex français (2). En employant le cinéol mentionné, nous obtenons une température de cristallisation de 55° contre 56°3 pour le cinéol pur, ce qui correspond approximativement à un degré de pureté de 95% environ, d'après la table annexée au Codex.

Cet oxyde est très répandu dans la nature. GANAPATI (3) indique sa présence dans plus de deux cents huiles essentielles. Au Congrès international de Chimie de 1949, M. FESNEAU (4) signala la présence de ce corps dans les Artemisia Herba Alba et Glabrecens.

Le cinéol 1-8 existe donc à la dose de 3 à 4 % dans l'essence de Schinus Molle étudiée.

SESQUITERPENES AZULENIQUES

Le terme "Azulène" introduit par PIESSE (5), s'applique à certaines substances très fortement colorées, généralement en bleu ou en violet, quelquefois en vert. Ces substances n'existent qu'en très petites quantités dans les huiles essentielles; aussi leur isolement n'a-t-il réussi que grâce à leur aptitude à se combiner aux acides minéraux : phosphorique à 85/95 %, sulfurique à 63 %, ferrocyanhydrique, etc...

Ces azulènes naturels peuvent être caractérisés de différentes manières; nous ne nous sommes occupé dans ce travail, que des dérivés cristallisés, et tout particulièrement des picrate et styphnate.

- (1) BERRY et SWANSON. Perf. Ess. Oil Record (1923), 23, 373
- (2) Pharmacopée française, Ed. (1937)
- (3) GANAPATI. Current Science (1937), 6, 19
- (4) FESNEAU. Congrès Int. Chim. (1949), Barcelone.
- (5) PIESSE. C.R. (1864), 57, 1016

Nous savons qu'ils ne peuvent être utilisés qu'avec quelques précautions à cause de l'abaissement du point de fusion de certains mélanges de corps différents (SHERDAL, KREMMERS, RUZICKA et RUDOLPH...).

Les hydrocarbures azuléniques, signalés pour la première fois par PIESSE, en 1863, n'ont guère été étudiés d'une manière détaillée que dans ce dernier quart de siècle. Parmi les principaux travaux qui eurent pour objet l'isolement et l'établissement de la formule de quelques uns (chamazulène, véi azulène, guizazulène S et Se) figurent notamment, ceux de MM. PFAU, PLATTNER, RUZICKA et collaborateurs, THUS, RUDOLPH, COATS et COOK, KOMPRA et NYMANN, ARNOLD, MULLER, NAVES...

Examen de la fraction n° 19 obtenue lors du trajet de distillation .

Caractéristiques :

Densité à 15°	0,903
Rotation à 20°	+ 10°
Réfraction à 20°	1,501

Réaction azulénique de SABETAY (1). Dissoudre cinq gouttes du produit dans deux cm³ de chloroforme et ajouter, sans refroidir, 0,5 à 1 cm³ d'une solution de brome à 10 % dans le chloroforme. On obtient, en présence d'azulènes, une couleur bleu-vert intense.

Après environ dix minutes de contact, notre essai donne cette teinte.

Réactif avec le trichlorure d'antimoine : nous obtenons une couleur jaune brun.

Préparation du picrate, selon SCHERNAL (2).

On ajoute une dissolution de 1 g. d'azulène dans 5 cm³ d'alcool à 95°, dans l'espace de quelques minutes, cette solution se prend en masse cristalline, qui se redissout à chaud et dont le picrate se dépose par réfrigération, sous la forme de petites aiguilles noires et courtes. Ce picrate renferme une molécule d'azulène pour une molécule d'acide picrique.

En procédant de cette manière, nous obtenons des cristaux qui, recristallisés trois fois dans l'alcool, ont un point de fusion de : 114°-115° ; ce sont de courtes aiguilles de teinte gris noir.

Préparation du styphnate.

L'acide styphnique (2-4-6-trinitro-résorcine) donne des produits d'addition avec les hydrocarbures aromatiques, et certains alcaloïdes, de façon identique à l'acide picrique. Presque tous ces dérivés sont équimoléculaires.

Préparation : Un mélange de 1,25 g. d'acide styphnique et de 0,02 molécule gramme de l'hydrocarbure est dissous dans 5 à 10 cm³ d'acide acétique chaud. Par refroidissement, les composés d'addition cristallisent. Le

(1) SABETAY. C.R. (1934), 199, 313

(2) SCHERNAL. J. Am. Chem. Soc. (1915), 37, 1357

dérivé obtenu est lavé avec de l'acide acétique, puis avec de l'alcool, et finalement est mis à sécher à l'air.

Nous obtenons des cristaux de couleur jaunâtre, possédant un point de fusion de : 193°-195°.

SESQUITERPENES NON AZULENIQUES

Nous examinons la fraction n° 20, représentant 3,56% de l'essence et dont les caractéristiques sont les suivantes :

Densité à 15°	0,900
Réfraction à 20°	1,5020
Rotation à 20°	+ 9°

Elle ne donne pas la réaction spéciale de SABETAY.

Nous en préparons le picrate et nous obtenons des cristaux qui, après trois recristallisations, dans l'alcool, restent jaunes et possèdent un point de fusion de 112°-114°.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ESSENCE DE SCHINUS MOLLE
D'APRES NOS TRAVAUX

HYDROCARBURES	70 %
Camphène	?
Cymène	?
Dipentène	8 %
Fenchène	?
Limonène	4 %
Phellandrène alpha d. et l.	30 %
Phellandrène bêta d. et l.	15 %
Pinène alpha dextrogyre	10 %
Pinène bêta	néant
Sylvestrène	1 %
PRODUITS A FONCTION CARBONYLE	1 %
Aldéhyde péryllique	0,5 %
Diacétyl	traces
Furfural	traces
Phellandral	non déterminé
ALCOOLS	3/5 %
Terpinéol 1-4	1 %
Alcool thuyilique	non déterminé
ESTERS	1/2 %
non déterminé	
OXYDES	5 %
Cinéol 1-8	3 %
Sobrérol	traces
PHENOLS	1 %
Carvacrol	0,5 %
Eugénol	non déterminé
SESQUITERPENES AZULENIQUES	6/8 %
SESQUITERPENES	4/6 %

ESSENCES CONCRETES ET ABSOLUE DES CONCRETES

Ayant examiné l'huile essentielle des feuilles, des fleurs et des fruits, il nous reste, pour rendre notre travail plus complet, à étudier les essences obtenues par extraction avec les solvants usuels.

A ce sujet, Y.R. NAVE (1) définit comme suit les diverses appellations scientifiques : "on réserve celle "d'essence concrète" aux produits issus des matières fraîches, en raison de leur aspect cireux, celle de "résinoïdes", en raison de leur aspect résineux, aux produits obtenus à partir des matériaux secs, celle de "concentrés d'infusion" aux résinoïdes alcooliques"

Les synonymes commerciaux sont nombreux, chaque maison ayant les siens et souvent déposés, par exemple : baumarômes, baumodors, gomodors, gomoïdes, etc... Tous ces produits diffèrent beaucoup de l'essence obtenue par distillation. Ils renferment un pourcentage élevé de cires, et en revanche contiennent peu de terpènes et sesquiterpènes.

Au sujet de ces derniers H. et S. SABETAY (2) apportent une judicieuse observation que nous signalons : "la présence de quantité massive de sesquiterpènes dans certaines essences concrètes (cassis, mimosa, labdanum) et tout spécialement dans celle d'immortelle est en opposition avec une opinion assez répandue, bien que basée sur de trop rares exemples, que les terpènes et sesquiterpènes prendraient naissance au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau, mais qu'ils ne préexistent pas dans la fleur, par conséquent ils ne devraient pas se trouver dans les essences concrètes. Sans contester ce que cette opinion pourrait avoir de partiellement vrai, dans quelques cas isolés, nous pensons qu'on a généralisé trop vite, car la constitution chimique de la plupart des essences concrètes de fleurs nous est parfaitement inconnue".

Les mêmes auteurs rappellent que L. GLICHITCH et madame IGOLEN (3) ont trouvé, dans l'entraînable de la concrète de bourgeons de cassis (Ribes nigrum) jusqu'à 85 % de terpènes et sesquiterpènes.

D'autre part, il est possible que, de façon générale, une partie des terpènes et sesquiterpènes soit entraînée par l'éther de pétrole ou l'alcool, dont on emploie de très fortes quantités au cours de la préparation industrielle des essences concrètes et absolues.

(1) NAVES. Traité de Chimie Organique GRIGNARD (1949) 16, 489

(2) H. et S. SABETAY. An. Chim. Anal. (1940), 22, N° 4, 89

(3) GLICHITCH et IGOLEN. Parf. de France, (1937), 241

Quant aux cires résiduelles, elles sont de composition complexe, elles renferment des : hydrocarbures paraffiniques (triacontane, hentriacontane, heptacosane), des cires et des acides (cérotique, palmitique, stéarique), des alcools supérieurs (isocérylique, pseudocérylique) et de petites quantités de glycérides et composés volatils.

Quant à l'absolue des concrètes et quant aux concentrés, Y.R. NAVES (1) les définit ainsi : Ces produits sont communément obtenus en malaxant la pommade ou la concrète avec l'alcool à froid, où, lorsque le parfum n'en souffre pas, à chaud. La fraction non dissoute est décantée à la température ordinaire, et soumise à une nouvelle extraction; dans la majorité des cas (excepté la mousse de chêne) les extraits réunis sont refroidis jusque vers 8° à 12° au-dessous de zéro et ensuite filtrés ou centrifugés. On utilise les lavages ainsi obtenus, ou partiellement concentrés par distillation. L'élimination totale de l'alcool conduit aux absolues.

ESSENCE CONCRETE ALCOOLIQUE DES FRUITS CONCASSES

Nous soumettons les fruits concassés à l'extraction à l'aide de l'alcool éthylique à 95°.

Le rendement en essence concrète varie de 18 à 21 % s'il est réalisé à chaud (point d'ébullition de l'alcool) et s'abaisse vers 7 à 10 % si l'on opère à froid (température ambiante). La concrète que nous examinons fut obtenue à chaud. Elle se présente sous une forme de masse dure, noirâtre, d'odeur aromatique genre cubèbe, poivre et élémi.

Point de fusion	environ 50°
Indice d'acide	60
Indice d'ester	80
Indice d'iode	41,4
Azote total	0,3154

Recherche des alcaloïdes.

Réactif de BOUCHARDAT : négatif

Réactif de MAYER : négatif

La liqueur de FEHLING est réduite à chaud.

Réaction de STORCH-MORAWSKY : on obtient une couleur violette foncée, ce qui indiquerait la présence d'acides résiniques.

(1) Y.R. NAVES. Traité de Chimie Organique GRIGNARD, (1949) 16, 490.

Recherche des tanins.

Cyanure de potassium : donne une couleur jaune.

Perchlorure de fer : couleur vert foncé.

Réaction de STIASNY : nous obtenons un fort précipité ce qui confirme que nous sommes bien en présence de tanins pyrocatechiques, comme nous l'avons déjà vu pour les feuilles.

Réactions diverses.

Avec l'acétone : soluble en partie, il y a précipitation de cire.

Avec l'éther de pétrole : presque complètement soluble.

Benzène et trichloréthylène : soluble en partie.

Acide chlorhydrique : ne se dissout que très peu et prend une teinte rougeâtre.

Acide sulfurique 50° Bé : se dissout presque complètement en prenant une couleur rouge noirâtre.

Avec les huiles essentielles de romarin, d'eucalyptus globulus et d'aspic, la concrète ne se dissout que partiellement.

Le produit de saponification mousse par agitation avec de l'eau (acide résiniques). L'odeur typique disparaît laissant place à une odeur rance.

Réaction avec le brome chloroformique : donne une coloration verte tirant sur le violet (réaction de SABETAY) ce qui indique la présence de sesquiterpènes azulénogènes.

Réaction avec le trichlorure d'antimoine : donne une teinte marron sale.

Réactif de BEZSSONOFF : donne une couleur marron clair.

Les réactions effectuées sur cette concrète indiquent la présence de tannins catéchiques, de sucres, d'acides résiniques et de sesquiterpènes azulénogènes. Elles montrent enfin l'absence d'alcaloïdes.

ESSENCE CONCRETE BENZENIQUE DES FRUITS CONCASSES

Le rendement est beaucoup plus faible, il varie à chaud de 5 à 6 %, et de 2 à 3 % à froid.

Nous examinons la concrète obtenue à chaud (50°)

Son aspect est pâteux et sa couleur vert olive foncé.

Son odeur est très agréable et toujours dans la note initiale, mais cependant plus fine, dite plus "arrondie".

Indice d'acide : 44,8

Indice de saponification : 162,4, l'odeur est assez modifiée par ce traitement.

Indice d'iode : 35,7

Recherche des alcaloïdes.

Réactif de BOUCHARDAT : négatif.

Réactif de FROHDE : négatif.

Recherche des tanins.

Perchlorure de fer : coloration vert foncé

Réaction de STIASNY : donne un précipité caractéristique des tanins à catéchine.

Liqueur de FEHLING : est réduite à chaud.

Réaction de STORCH-MORAWSKY : le résidu saponifié donne une coloration violette qui caractérise les acides résiniques.

Réaction avec le chlorure d'antimoine : donne une couleur marron trouble.

Réaction avec le brome chloroformique : on obtient une teinte verte allant sur le violet.

Réactif de BEZSSONOFF : coloration grise.

Ces essais confirment la présence des constituants déjà indiqués dans l'essence concrète alcoolique des fruits.

HUILE ESSENTIELLE DE LA CONCRETE BENZENIQUE

La masse pâteuse de la concrète fut entraînée dans la vapeur d'eau ; mais, par suite d'un accident, le rendement n'a pu être évalué.

L'essence obtenue est de couleur jaune marron, son odeur est nettement différente de celle qui provient des feuilles ou des fruits, elle est balsamique et n'en possède ni la puissance, ni la note poivre élémi.

Caractéristiques :

Densité à 15° : 0,929

Rotation à 20° : + 7°49'

Réfraction à 20° : 1,479

Ces deux dernières constantes furent prises sous forme d'une solution alcoolique à 5 %.

Indice d'ester très faible : 4,1

N'ayant que très peu de produit nous n'avons pu prendre d'autres constantes.

De toute façon, cette essence peut offrir de l'intérêt en parfumerie.

Méthode d'entraînement par le glycol éthylénique de S. SABETAY (1). Le rendement est nettement meilleur, 7 à 10 %. Le distillat possède approximativement les mêmes caractéristiques physico-chimiques que le précédent mais l'odeur est dite "plus lourde".

Le résidu de cette distillation glycolique repris par la vapeur d'eau n'abandonne aucun élément odorant. Il donne la réaction de STORCH-MORAWSKY, ce qui indiquerait vraisemblablement la présence d'acides résiniques.

ETUDE DE L'INSAPONIFIABLE DE L'ESSENCE CONCRETE ALCOOLIQUE DES FRUITS

Sous la dénomination de "insaponifiable" on désigne les substances accessoires, certaines fois caractéristiques, qui se présentent normalement dissoute dans une graisse ou une huile et qui ne sont ni des glycérides, ni des acides gras libres (1).

The Analyst (2) définit comme "insaponifiable" : les matières présentes dans les huiles et les graisses qui après saponification avec des dissolvants adéquats, restent comme résidu non volatil après séchage à 80°.

Modé opératoire : On dissout l'essence concrète dans la quantité d'alcool nécessaire et on saponifie à reflux avec de la soude. On neutralise et on extrait au benzène pour obtenir l'insaponifiable. Après rectification du solvant, on obtient : 14 % d'insaponifiable.

Aspect : masse dure ;

couleur : marron très foncé;

odeur : désagréable et typique de lard rance.

Méthode de SPITZ et HONIG⁽³⁾ On pèse 5 g d'huile dans un erlenmeyer et on les saponifie avec 25 cm³ de solution alcoolique de potasse double normale. Ensuite, on ajoute 24 cm³ d'eau et on laisse refroidir. La solution de savon est passée par un décanteur. Le flacon étant lavé avec de l'alcool à 50 %. On ajoute 50 cm³ d'éther de pétrole et on agite. Après quelques heures il se forme deux couches, la couche supérieure avec la solution éthérée des matières insaponifiables et la couche inférieure avec la solution de savon. La solution aqueuse est mise dans un autre décanteur et est agitée avec de l'éther de pétrole; après quelques heures, on réunit les diver-

(1) SABETAY. Ann. Chim. Analyt. (1939), 21, 173

(2) The Analyst. (1933), 58, 203

(3) SPITZ et HONIG. Z. Ung. Chem. (1891), 4, 565

ses couches d'éther. La solution de savon se sépare, et celle d'éther de pétrole, lavée avec de l'alcool à 50 % est vidée dans un flacon taré. On distille l'éther et le résidu est constitué par les matières insaponifiables.

Quelques réactions typiques sont réalisées :

Réaction de HIRSCHSOHN (1) : quelques gouttes de la solution chloroformique donnent en présence d'acide trichloracétique une coloration violette. Nous l'obtenons indigo.

Réaction de LIEBERMANN (2) : l'addition goutte à goutte d'acide sulfurique à une solution du produit dissous dans un peu d'anhydride acétique détermine une coloration rose qui passe au violet puis au bleu pour finir vert très foncé.

Réaction de SALKOWSKI (3) : une solution chloroformique du produit agitée avec son volume d'acide sulfurique concentrée de $D = 1,76$, donne suivant la quantité employée, une coloration variant du jaune au rouge sang dans la couche chloroformique. Nous obtenons une couleur violette.

ABSOLUE DE L'ESSENCE CONCRETE AU BENZENE

L'extraction se fait sur l'essence concrète au benzène en employant l'alcool éthylique à 80 % et à chaud. Le rendement varie de 85 à 90 %.

Cette absolue se présente sous une forme presque solide, de couleur marron très foncé et ayant un point de fusion de 45° à 50° . Son odeur est toujours dans la même tonalité que les concrètes précédentes, mais très nettement améliorée en finesse.

Indice d'acide : 60

Indice de saponification : 195

Densité à 47° : 1,072

Cette absolue de l'essence concrète est en partie soluble dans la plupart des huiles essentielles ainsi que dans les solvants organiques usuels.

Azote total : 0,1648 %

Réaction de BEZSSONOFF : donne une couleur grise.

Il nous parut intéressant de pratiquer sur le résidu saponifié la réaction de STORCH-MORAWSKY pour voir si, selon les dires de SABETAY (4) et nos observations personnelles (5), les acides résiniques existant dans l'essence concrète passaient dans l'absolue. Nous obtenons une réaction positive, confirmant ainsi les dires de cet auteur, comme les nôtres.

Cette absolue, mieux encore que l'essence concrète, introduite dans des formules de Chypre et de fougère, fut non seulement un excellent fixateur mais contribua puissamment à l'homogénéité.

(1) HIRSCHSOHN. *Malys Jahresber.* 30, 62, (1900) - (2) LIEBERMANN. *Ber* (1885), 18, 1803.

(3) SALKOWSKI. *Arch. Ges. Physiol.*, (1872), 6, 207

(4) SABETAY. *Industrie de la Parfumerie*, (1950), 1, 33

(5) FESNEAU. *Ibid.* (1951), 3, 62

ETUDE DE LA RESINE DE SCHINUS MOLLE

Cette résine s'employant beaucoup en médecine populaire dans toute l'Amérique du Sud, nous avons jugé nécessaire d'en déceler les principaux constituants.

TSCHIRCH (1) classe les résines d'Anacardiées dans les résines à résènes.

Dans ces dernières, la bibliographie n'indique guère que les suivantes : la térébenthine de Chio (*Pistacia terebenthus*), le mastic (*Pistacia lentiscus*), la laque du Japon (*Rhus vernicifera*) du moins comme ayant une application industrielle.

Nous savons que l'étude des résines est extrêmement complexe, aussi nous nous contenterons de rechercher les principaux composants de celle de Schinus Molle sans en préciser la constitution chimique.

Caractéristiques anatomiques.

La résine s'écoule du liber. A l'examen d'une coupe on voit nettement les canaux résinifères. Ils existent dans le liber primaire et dans le liber secondaire.

Caractère de la résine :

Celle étudiée fut recueillie en février. Elle se présente sous l'aspect d'une masse blanche mais passant au jaune, puis au gris jaune après quelques jours d'exposition à l'air.

Le tronc de Schinus Molle exsude naturellement cette résine, mais nous l'avons également obtenue en incisant l'écorce.

Dans les deux cas, elle sort comme un liquide épais et blanc qui en séchant se raffermi et adhère à l'écorce de l'arbre, devenant dure et cassante.

Propriétés physiques.

Son odeur est légèrement balsamique. A la mastication, elle adhère aux dents laissant dans la bouche une saveur de térébenthine. Elle flotte sur l'eau. Son point de fusion oscille entre 60° et 70°. Presque insoluble dans l'alcool à 95°, l'éther sulfurique et l'éther de pétrole, elle se dissout un peu mieux dans le chloroforme (environ 50 %), et presque complètement dans l'eau ordinaire (environ 85%).

(1) TSCHIRCH. Gebrüder Borntraeger (1933), 2, 361.

LOMBARD Produits Résineux (1946), DUNOD, Paris.

Selon la classification de TSCHIRCH, les corps solubles dans l'eau sont des constituants secondaires de la résine, huiles essentielles, esters aromatiques d'alcools à poids moléculaires relativement faibles, substances amères, gommes, enzymes et albuminoïdes.

Nous aurions donc un pourcentage élevé de ces constituants secondaires dans la résine de Schinus Molle. Nous déterminons la teneur en acides et nous voyons qu'elle est très faible et même nulle sur quelques échantillons.

Nous pouvons donc conclure que, s'il existe certains acides solubles dans l'eau, le pourcentage en est très faible.

Réaction d'identité. Action directe des acides.

1 - Acide sulfurique concentré : la résine, placée sur un verre, prend une couleur jaunâtre par addition de quelques gouttes de l'acide. Elle est très peu soluble dans cet acide.

2 - Acide Chlorhydrique : la couleur obtenue, dans les mêmes conditions, est jaunâtre plus foncé.

Action directe des bases.

1 - Ammoniaque : on obtient une teinte verdâtre qui passe lentement au jaune marron avec formation d'un léger trouble.

2 - Potasse : à froid, nous n'obtenons aucune coloration; à chaud, il apparait une teinte marron. Nous avons employé de la potasse concentrée.

Recherche et dosage des constituants.

Indice d'acide : de 0 à 3,5. Un essai a donné 39,5

Indice de saponification : 89,6 à 95,5. Nous avons obtenu une fois 102,1.

Indice d'ester : trouvé nul dans quelques cas.

Indice d'iode : 14,4

Acides résiniques par $\text{CO}_3 (\text{NH}_4)_2$: 1,35 %

Acides résiniques par CO_3Na_2 : 0,85 %

Résène et huiles essentielles : 43,5 %

Réaction de STORCH-MORAWSKY : nous n'obtenons pas la couleur violette, mais une teinte marron foncé.

Perchlorure de fer : pas de coloration mais abondant précipité qui, repris par l'alcool à 96°, donne des cristaux en lamelles jaunes fondant à : 174°

Réactif de NESSLER : pas de précipité.

Réactif de BOUCHARDAT : ni coloration, ni précipité.

Toutes ces diverses analyses classifient bien la résine de Schinus Molle dans le groupe des résiniques (selon TSCHIRCH), c'est-à-dire, contenant les acides résiniques, résènes et huiles essentielles.

C H I C H A

BOISSON ALCOOLISEE D'AMERIQUE DU SUD

Un ami, docteur Péruvien, nous affirmant que cette boisson alcoolisée est très en honneur dans toute l'Amérique Centrale et l'Amérique du Sud, nous avons voulu compléter ce travail par son étude.

Nous avons consulté avec intérêt l'Encyclopédie Universelle Espada, et trouvé ce qui suit : Chicha. Etymologie du latin sessa (assise) ou scissa (coupée). Boisson alcoolique faite par la fermentation du maïs dont se servent les Indiens Péruviens jusqu'à l'énivrement. Généralement ce sont de vieilles femmes qui la fabriquent en mâchant le maïs et en le mettant ensuite dans des récipients de terre, opération qui constitue une véritable profession pour quelques unes d'entre elles. On connaît plusieurs variétés de chicha ou aka, comme l'appellent les Indiens. L'esprit industriel a envahi le peuple Indien, et bien que beaucoup préparent encore cette boisson à la maison, il y a également des usines qui en fabriquent en grand et s'appellent aka nasi.

BERNABE CABO (1) donne des détails sur les chichas : Elles se préparent avec les feuilles de yuca, avec les racines et les fruits de Schinus Molle. Les Indiens de Tucuman emploient le caroubier (algarroba en espagnol), ceux de Tierra Firma, l'ananas (piña).

GARCILASO de la VEGA (2) parle aussi de cette boisson préparée à partir du Schinus Molle et voici les indications qu'il donne : "...ils font une boisson avec les grains, ils les frottent doucement dans leurs mains avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les grains abandonnent toute leur saveur évitant toutefois l'amertume qui abîmerait la boisson. Cette eau très savoureuse et très saine s'emploie pour les maladies des voies urinaires, le foie, et, mélangée à la chicha de maïs améliore beaucoup cette dernière.

Préparation de cette boisson :

Nous avons laissé macérer dans de l'eau des graines sèches de Schinus Molle débarrassées de leur enveloppe et broyées. La fermentation, aidée par ensemencement, s'effectue rapidement.

Caractéristiques de la boisson.

Elle est très légèrement colorée en jaune, son odeur est aromatique, sa saveur assez agréable.

(1) BERNABE CABO. Historia del nuevo Mundo.

(2) GARCILASO de la VEGA. Comentarios Reales. I cap. T. 3

Le degré alcoolique pris avec l'ébullioscope MALIGAN est de : 5°.

Densité à 15°	0,999
Acidité totale	0,39
Acidité fixe	0,18
Extrait sec	1,38 %
Cendres	0,291

Conclusions :

Si cette boisson est très en honneur en Amérique centrale et en Amérique du Sud, les Indiens en faisant une grande consommation à l'occasion de leurs fêtes familiales et religieuses, elle ne correspond pas aux goûts des européens habitués au vin ou à la bière.

Nous n'avons pas recherché si la chicha pouvait avoir une valeur alimentaire, ceci nous paraissant en dehors du cadre de ce travail.

C O N C L U S I O N S

Les résultats obtenus dans ce présent travail peuvent se résumer comme suit :

1 - Une détection préliminaire effectuée sur les feuilles et les fruits de Schinus Molle indique la présence des composés suivants : sucres, albuminoïdes, tanoïdes, acides organiques. Certaines réactions permirent d'isoler des saponines et des tanins.

2 - Nous avons vérifié que l'huile essentielle de cette plante contenait bien quelques corps déjà signalés par des travaux antérieurs (alpha pinène, alpha phellandrène et carvacrol).

3 - Nous avons trouvé toute une gamme de constituants nouveaux, à savoir : dipentène, limonène, bêta phellandrène dextrogyre et lévogyre, sylvestrène, diacétyle, furfural, aldéhyde péryllique, cinéol, sobrérol, sesquiterpènes et sesquiterpènes azulénogènes.

4 - Il ne fut pas possible de constater avec certitude la présence des corps suivants : cymène, camphène, fenchène, eugénol et phellandral.

5 - Au cours de cet examen, nous avons préparé quelques dérivés cristallisés inédits : thiosemicarbazone et hydrazothiazolinone de l'aldéhyde péryllique, thiosemicarbazone de l'aldéhyde cuminique, dérivé d'addition de l'anhydride maléique avec le carvacrol, xanthate de carvacrol, d'eugénol et d'isoeugénol.

Nous avons réalisé sur les hydrocarbures une réaction de coloration nouvelle : action du trichlorure d'antimoine sur le limonène, le phellandrène et le pinène.

Reprenant la réaction de LIEBERMANN-BURCHARD concernant le limonène, nous l'avons étendue aux pinènes.

Nous avons enfin examiné la réaction de BEZSSONOFF sur ces mêmes hydrocarbures, et aussi, avec de bons résultats sur certains phénols.

6 - Nous avons préparé les essences concrètes des fruits de Schinus Molle, ainsi que l'absolue de la concrète benzénique.

Pour toutes ces essences, nous avons pris les constantes physico-chimiques et avons procédé à certaines réactions qui nous permirent de déceler les tanins catéchiques, les acides résiniques, les azulènes, et de vérifier l'absence des alcaloïdes.

Nous avons étudié les "insaponifiables" sur lesquels certaines réactions propres aux stéroïdes furent effectuées.

7 - La résine, exsudée par le tronc de l'arbre, employée couramment en médecine populaire par les peuples d'Amérique du sud, fut l'objet d'un examen qui permit d'isoler des acides résiniques, des résènes et de l'huile essentielle.

8 - Nous avons préparé la boisson alcoolique "chicha" ou "aka", très en honneur chez ces mêmes peuples, pour en prendre les caractéristiques physico-chimiques et organoleptiques.

9 - Enfin, à l'aide d'essences obtenues à diverses périodes de l'année, nous avons recherché si les variations de certains constituants, ainsi que leur pourcentage, allaient de pair avec la végétation; mais nous n'avons pu obtenir des résultats suffisamment probants pour tirer une conclusion scientifique.

Toutefois, nous avons vérifié que l'essence obtenue en décembre marquait un rendement minimum, et que ses caractéristiques physico-chimiques étaient anormales.

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS

INTRODUCTION

RENSEIGNEMENTS GENERAUX SUR SCHINUS MOLLE

CHAPITRE I

RECHERCHES PRELIMINAIRES

1. - La matière minérale	17
Humidité	
Cendres	
2. - La matière organique	18
a. Détection préliminaire	
b. Les substances azotées	
recherche des alcaloïdes	
Azote total (dosage)	

CHAPITRE II

EXTRACTION DE QUELQUES PRINCIPES ACTIFS

1. - Saponosides	21
Méthode d'extraction	
Réaction de caractérisation	
2. - Tanoïdes	22
Méthode d'extraction	
Réaction de caractérisation	

CHAPITRE III

CONSTANTES ANALYTIQUES DE L'ESSENCE DE SCHINUS MOLLE L

1. - Constituants trouvés avant notre travail	25
2. - Caractéristiques physico-chimiques de l'essence de feuilles	26
3. - Caractéristiques physico-chimiques de l'essence de feuilles distillées durant le mois de décembre	27
4. - Caractéristiques physico-chimiques de l'essence des fleurs	28

5. - Caractéristiques physico-chimiques de l'essence des fruits.....	28
6. - Trajet de distillation de l'huile essentielle des fruits	30
7. - Courbe de distillation.....	31

CHAPITRE IV

RECHERCHE DES CONSTITUANTS DANS L'ESSENCE DES FRUITS

1. - Recherche du Camphène.....	33
2. - Recherche du P. Cymène.....	34
3. - Recherche du Fenchène.....	34
4. - Recherche du Dipentène et du Limonène.....	35
5. - Recherche du Pinène.....	36
6. - Recherche du Sylvestrène.....	39
7. - Recherche des Phellandrènes.....	39
8. - Recherche des Aldéhydes.....	44
Aldéhyde Péryllique.....	45
Furfural.....	48
Diacétyl.....	49
9. - Examen de la portion alcoolique.....	50
Terpinéol 1-4.....	
10.- Examen de la portion phénolique.....	51
Carvacrol.....	53
Eugénol.....	54
11.- Recherche et caractérisation des oxydes.....	56
Sobrérol.....	
Cinéol 1-8.....	
12.- Recherche des sesquiterpènes.....	57
Sesquiterpènes azuléniques.....	
Sesquiterpènes.....	
13.- Composition chimique de l'huile essentielle de fruits	60

CHAPITRE V

ESSENCES CONCRETES ET ABSOLUE DES CONCRETES

1. - Essence concrète alcoolique des fruits.....	61
Caractéristiques et réactions diverses.....	

	75
2. - Essence concrète benzénique des fruits.....	63
Caractéristiques et réactions diverses	
3. - Huile essentielle de la concrète benzénique.....	64
Caractéristiques	
4. - Etude de l'insaponifiable obtenu de la concrète alcoolique des fruits.....	65
Réaction de coloration des stérols	
5. - Absolue de l'essence concrète benzénique.....	66
Caractéristiques et réactions diverses	

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA RESINE DE CHINUS MOLLE

Caractéristiques	67
Réactions diverses	
Constituants	

PREPARATION DE LA BOISSON ALCOOLIQUE "CHICHA"

Caractéristiques physico-chimiques et organoléptique	69
--	----

CHAPITRE VII

C O N C L U S I O N S.	71
-----------------------------	----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES METHODES GENERALES D'OBTENTION
DES HUILES ESSENTIELLES

Vu :

Les Membres du Jury,

J. DOEUVRE

M. AUMERAS

R. SCHNELL

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 Décembre 1953

Le Recteur :

André ALLIX

